

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

FACULTAD DE QUIMICA



**PROPORCIONAMIENTO AUTOMATICO DE  
MATERIAS PRIMAS**

**T E S I S**

que para obtener el título de

**INGENIERO QUIMICO**

presentan:

**RAUL GABRIEL CANALES CANALES**

**EDMUNDO GERARDO JIMENEZ VELAZQUEZ**

México, D. F.

1979



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979  
M. T. 52  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_



Jurado:

PRESIDENTE: Prof. HECTOR SIERRA ELIZONDO

SECRETARIO: Prof. CARLOS DOORMAN MONTERO

VOCAL ; Prof. EDUARDO ROJO Y DE REGIL

1<sup>er</sup> SUPLENTE: Prof. JOSE FCO. GUERRA RECASENS

2<sup>o</sup> SUPLENTE: Prof. ALFONSO FRANYUTTI ALTAMIRANO

Sitio donde se desarrolló el tema: México, D.F.

Sustentantes:

*Raul Canales*

RAUL GABRIEL CANALES CANALES

*Edmundo Gerardo Jimenez Velazquez*

EDMUNDO GERARDO JIMENEZ VELAZQUEZ

Asesor del tema:

*Voz*  
*12.9.78.*

Ing. CARLOS DOORMAN MONTERO



A NUESTROS PADRES  
A NUESTROS MAESTROS

## I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I	7
"El proceso de elaboración de cemento Portland"	8
Generalidades	8
El proceso	11
Selección de materias primas	11
Fuentes de materia prima	12
Canteras	12
Carga y transporte de material	14
Trituración	15
Cribado	15
Prehomogeneización	16
Procesos de elaboración	17
Preparación o molienda de crudo	18
Calcinación y clinkerización	21
Enfriamiento de clinker	27
Molienda de cemento	29
Envase y despacho de cemento	31
Diagrama de flujo tipo	34
CAPITULO II	46
"Evolución de la técnica de automatización en el proyecto de nuevas fábricas"	47

	Págs.
Evolución de la distribución de equipos de fábrica	47
La fábrica del pasado	48
La distribución de la fábrica descentralizada del pasado	51
La técnica de armario de distribución	52
El concepto de fábrica actual	52
Nuevos procedimientos de manufacturas de cemento	53
El desarrollo en la técnica de medición y regulación, y la técnica del puesto de mando central	53
El concepto actual de fábrica centralizada	58
Los puestos de mando	63
Los puestos de mando centrales e individuales	63
De la técnica del puesto de mando central al proceso automático	65
El desarrollo de la técnica de automatización del porcionamiento de materias primas en la industria del cemento	66
CAPITULO III	70
"Muestreo y muestreadores"	71
Teoría de muestreo y su aplicación en la industria del cemento	71
Teoría de muestreo	71
Relaciones estadísticas básicas	72
Cálculo del tamaño requerido de muestra	75
Frecuencia de muestreo	83
Precisión de muestreo	85

	Pag.
Muestreadores automáticos	85
Aspectos físicos del material de las muestras	85
Comparación de procedimientos de muestreo:	
automático y manual	85
Requerimientos que debe cubrir un muestreador	
automático	86
Muestreadores de lodos	88
Muestreadores de polvos, para crudo, cemento,	
etc.	92
Muestreadores de otros materiales	98
 CAPITULO IV	 104
"Transporte y preparación de muestras"	105
Punto de partida	105
Problemas en la toma de muestras	106
Métodos manuales de división de muestras	107
Preparación automática de muestras de material fino	111
Descripción del sistema	111
Mezclado de muestra, dosificación y preparación	
de la muestra para el laboratorio	112
Preparación automática de muestras de material grueso	116
Toma de muestras del material triturado y prepa	
ración del mismo	116
Tratamiento de las muestras	121
Transporte de muestra	124
Transporte manual de las muestras	124
Transporte automático de las muestras	124

	Pag.
Notas	126
CAPITULO V	127
"Análisis de muestras automático"	128
Introducción	128
El espectrómetro de fluorescencia de rayos X	131
Arreglo geométrico del espectrómetro	131
Aplicación de la estadística a el analisis de fluorescencia de rayos X	134
Distribución aleatoria de los rayos X	137
Elección de los métodos de medida: tiempo fijo o conteo fijo	139
El límite del error de conteo	142
Selección de los tiempos óptimos de conteo	145
Errores en el uso del método de relación	146
Selección del método de conteo (absoluto o relativo)	147
Error de conteo contra estabilidad	149
Error de conteo como una función total del número de pulsos	150
Efecto de las matrices	151
Errores en el análisis por rayos X	151
Análisis cuantitativo	155
Uso de standard	157
Técnica de dilución	163
Técnica de película delgada	164
Correcciones matemáticas	165

	Pag.
Preparación de muestra para el análisis espectrométrico de fluorescencia de rayos X	168
Clasificación de las muestras	168
Tratamiento de muestras de polvos (primera categoría)	169
Tratamiento de muestras de polvos (segunda categoría)	171
CAPITULO VI	175
"Regulación automática de mezcla de materias primas"	176
Introducción	176
Bases químicas	177
Condiciones generales para la automatización de la regulación de mezcla de harina cruda	180
Regulación de la mezcla en la fabricación de cemento por medio de una computadora de proceso	183
La computadora	184
La computación en los sistemas de control de mezcla de materias primas	198
Entrada de datos	199
Integración de silo	201
Cálculos de homogeneización	202
Cambios calculados para la alimentación	205
Iniciación	206
Reiniciación	207
Presentación de la información	207
Métodos para el cálculo de proporcionamiento por computación	209

CAPITULO VII	Pag. 245
"Análisis económico de alternativas para el proporcio namiento de materias primas, operación manual o auto- mática"	246
Introducción	246
Métodos de análisis económico de alternativas	249
Aplicación de los métodos de análisis económico de alternativas	250
NOTAS FINALES	262
CONCLUSIONES	266
TEMAS SUPLEMENTARIOS	277
BIBLIOGRAFIA	360

## I N D I C E D E F I G U R A S

	Pág.
CAPITULO I	
Diagrama de flujo del proceso de elaboración de cemento	34
CAPITULO II	
Fig. 2.1 Distribución de equipos de fábrica (pasado)	49
Fig. 2.2 Distribución de equipos de fábrica (pasado)	50
Fig. 2.3 Distribución de equipos de fábrica (actual)	55
Fig. 2.4 Patio de prehomogeneización (cargadora de - ruedas de lecho combinado)	55
Fig. 2.5 Patio de prehomogeneización (excavadora de cangilones de lecho combinado)	56
Fig. 2.6 Patio de prehomogeneización (carro de eva- cuación bajo la tolva de hendidura)	56
Fig. 2.7 Distribución típica de una fábrica centrali- zada, con aprovechamiento de gases de esca- pe	59
Fig. 2.8 Distribución típica de una fábrica centrali- zada, sin aprovechamiento de gases de esca- pe	59
Fig. 2.9 Instalaciones con puesto de mando central (vista aerea, Cap. 3,500 ton/día)	60



	Pag.
Fig. 2.10 Instalación con puesto de mando central (vista en corte, Cap. 3,500 ton/día)	61
Fig. 2.11 Instalación con puesto de mando central (capacidad de producción 2,500 ton/día)	62
 CAPITULO III	
Fig. 3.1 Nomograma para la determinación del peso de muestra	80
Fig. 3.2 Representación gráfica de un ciclo	84
Fig. 3.3 Determinación de la frecuencia de muestreo	84
Fig. 3.4 Muestreador de lodos de tanque agitado (prototipo)	89
Fig. 3.5 Muestreador de lodos de tanque agitado	89
Fig. 3.6 Muestreador de lodos por succión	91
Fig. 3.7 Muestreador de lodos de cangilón	91
Fig. 3.8 Muestreador de lodos de cangilón móvil	93
Fig. 3.9 Muestreador de polvos tipo tornillo sin-fin	93
Fig. 3.10 Muestreador de polvos tipo tornillo sin-fin	94
Fig. 3.11 Muestreador de polvos con compuerta paralela al eje rotatorio de la banda	94
Fig. 3.12 Muestreador electromagnético de tubo perforado	96
Fig. 3.13 Muestreador de tornillo sin-fin con palas	97
Fig. 3.14 Muestreador tipo tornillo sin-fin, con tres tornillos	97
Fig. 3.15 Muestreador de pala sobre la banda, para materiales gruesos	99

	Pag.
Fig. 3.16 Muestreador para materiales gruesos de cuchará móvil	99
Fig. 3.17 Muestreador de tubo ranurado para materiales gruesos	101
Fig. 3.18 Muestreador de cilindro interpuesto en la banda trasportadora	101
Fig. 3.19 Muestreador de disco giratorio con compartimientos abiertos y cerrados	102
Fig. 3.20 Muestreador de caída en ducto con deflectores	102
Fig. 3.21 Muestreador de desvío de la corriente	102
 CAPITULO IV	
Fig. 4.1 Gráfica de la variación de la desviación standard con el tiempo	113
Fig. 4.2 Dosificador de muestra	115
Fig. 4.3 Sistema de toma y preparación de muestra	115
Fig. 4.4 Representación diagramática de la toma y preparación de muestra	117
Fig. 4.5 Sistema automático para la toma y preparación de muestras ( material triturado)	120
Fig.4.6 Representación diagramática de la toma y preparación de muestras de material triturado	123
 CAPITULO V	
Fig. 5.1 Arreglo geométrico del espectrómetro de rayos X:	
a) para cristal plano	133
b) para cristal curvo	134

	Pag.
Fig. 5.2 Diagrama de bloques de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X automático	135
Fig. 5.3 Curva de calibración para espectrometría por rayos X (ejemplo 5.1)	140
Fig. 5.4 Curva de máxima velocidad de conteo contra concentración	152
CAPITULO VI	
Fig. 6.1 Diagrama de bloques del procedimiento automático de regulación de mezcla	211
Fig. 6.2 Representación gráfica de los resultados del ejemplo 6.4	244

## I N D I C E D E E J E M P L O S

Pag.

### CAPITULO III

Ejemplo	3.1	Determinación del tamaño de muestra	76
Ejemplo	3.2	Influencia del tamaño de grano sobre la cantidad de muestra requerida	77

### CAPITULO V

Ejemplo	5.1	Comparación de los métodos de conteo fijo y tiempo fijo en espectrometría de rayos X	139
Ejemplo	5.2	Corrección del tiempo muerto en el método de conteo fijo	141
Ejemplo	5.3	Comparación de los errores obtenidos al usar los métodos P.T.O, F.T.y F.C.	144
Ejemplo	5.4	Comparación de los errores obtenidos al usar los métodos absoluto y relativo	148

### CAPITULO VI

Ejemplo	6.1	Cálculo de proporcionamiento de un --crudo de dos componentes	219
Ejemplo	6.2	Cálculo de proporcionamiento de un --crudo de dos componentes, con diferente composición de materia prima	224
Ejemplo	6.3	Cálculo de proporcionamiento de un --crudo de tres componentes	228
Ejemplo	6.4	Cálculo de proporcionamiento de un --crudo de dos componentes, considerando la velocidad de recorrido de las --materias primas a través del molino y el llenado del silo de homogeneización	232

### CAPITULO VII

Ejemplo	7.1	Aplicación de los diversos métodos de análisis económico de alternativas.	250
---------	-----	---	-----

## I N D I C E D E T A B L A S

Pag.

### CAPITULO III

Tabla	3.1	Valores de Blaine (ejemplo 3.1)	76
Tabla	3.2	Valores de Blaine (ejemplo 3.1)	77
Tabla	3.3	Tamaño de grano y pesos <u>requeridos</u> de muestra (ejemplo 3.2)	81
Tabla	3.4	Tamaño de grano y pesos <u>requeridos</u> de muestra (ejemplo 3.2)	82

### CAPITULO IV

Tabla	4.1	Métodos manuales de división de muestras	108
-------	-----	--	-----

### CAPITULO V

Tabla	5.1	Métodos de análisis cuantitativo (comparación)	158
-------	-----	--	-----

### CAPITULO VI

Tabla	6.1	Límites de composición de los diversos cementos	178
Tabla	6.2	Resultados obtenidos en el ejemplo 6.4	238

### CAPITULO VII

Tabla	7.1	Tabla para la evaluación de la tasa de recuperación de la inversión (caso de proporcionamiento automático)	254
Tabla	7.2	Tabla para la evaluación de la tasa de recuperación de la inversión (caso de proporcionamiento manual)	255
Tabla	7.3	Evaluación del valor presente para una tasa de recuperación de la inversión - de 0.20	257

## I N T R O D U C C I O N

A partir del principio de este siglo, la ciencia y la técnica han tenido una evolución notablemente acelerada desarrollándose nuevos procesos y equipos industriales.

En la actualidad el Ingeniero Químico se enfrenta a un amplio y complejo campo industrial en donde debe, desenvolverse, y para ésto requiere cada vez más de mejores y mayores conocimientos en las diversas ramas de la ciencia y de la técnica. Ya no sólo es necesario que el Ingeniero Químico conozca los fundamentos de las operaciones y procesos unitarios, sino que ahora se requieren conocimientos adicionales referentes a otros aspectos como el económico, el diseño y la planeación industrial, las técnicas de computación, los principios de las técnicas de automatización y control, entre otras. Cuando hablamos de computación no sólo nos referimos a las actividades de elaboración de algoritmos de cálculo y programación -esto último puede ser delegado a una persona especializada en el ramo- sino al conocimiento de las funciones, principios de operaciones y aplicaciones de la computadora electrónica en la industria.

En nuestros días las industrias, sobre todo las que operan en mediana y gran escala, cuentan con dispositivos de operación -

automática parcial o total de los procesos. Es entonces cuando las funciones del Ingeniero Químico de vigilancia y control de los procesos se ven favorecidas, permitiéndole un desarrollo mejor de su capacidad y dándole tiempo para la aplicación de otras funciones inherentes a su profesión.

El objetivo principal de este trabajo es el de iniciar o fomentar en el lector la idea de que la automatización aplicada convenientemente no es nociva, sino que es indispensable en algunos campos de la industria y en algunos tipos de industria, particularmente en el proporcionamiento de materias primas, principalmente en plantas cuyos productos son generadores a su vez, de gran actividad económica, en su comercialización o en su transformación posterior.

Aplicar convenientemente la automatización sólo se logra mediante detallados estudios técnico-económicos, para los cuales el Ingeniero Químico generalmente está capacitado, asesorándose con especialistas en cada una de las ramas de la ciencia y de la técnica asociadas, y documentándose por medio de las publicaciones respectivas. Es éste un campo muy amplio y productivo, dentro del cual el Ingeniero Químico puede desenvolverse plenamente aplicando todos sus conocimientos.

En nuestro país es apremiante la aplicación de las técnicas de la automatización en la industria existente y en los nuevos proyectos, para incrementar la producción y mejorar la calidad de los productos. Ya que en la actualidad no se cuenta con los sistemas-

automáticos suficientes, ni aún los indispensables.

La automatización del proporcionamiento de las materias primas es sólo un aspecto parcial del complejo asunto de la automatización de los procesos industriales. Sin embargo, el control de la composición y cantidad de la mezcla de materias primas es un factor determinante para la obtención de un buen producto, mejora la operación de los equipos de proceso, proveyendo así un proceso más continuo y estable, y alargando la vida útil de los equipos. En general, se mejora la cantidad y calidad de los productos y la economía de la producción.

Conociendo la cantidad y composición química de la mezcla de materias primas, es posible mediante el cálculo estimar la composición individual de cada una de las materias primas de una manera relativamente simple. De esta forma se pueden proporcionar muy rápida, exacta y económicamente las diversas materias primas para obtener una mezcla óptima para el desarrollo del proceso.

El proceso de elaboración del cemento Portland es relativamente sencillo y es en este tipo de industria en donde se han obtenido mayores logros en lo referente a la automatización y muy particularmente en el proporcionamiento automático de las materias primas. Por lo que puede tomarse como industria ejemplar en este aspecto. Es por esto y debido a la facilidad de acceso tanto a la información como a las instalaciones de las industrias productoras de cemento del país, que se tomó a esta industria como ejemplo para el desarrollo de esta tesis.



En este trabajo se han incluido tanto los aspectos tecnológicos, como algunos temas puramente teóricos que los complementan con el fin de darle un sentido didáctico. Además se incluyen temas suplementarios para recordar o ampliar el conocimiento del lector - en algunos conceptos técnicos y teóricos que puedan ayudar a entender mejor el contenido de este trabajo.

En el primer capítulo se describe en forma panorámica al proceso de elaboración del cemento para familiarizar al lector con -- los términos, materias primas, equipos y estructura del sistema. - En este capítulo se ha incluido un diagrama de flujo tipo de una - planta productora de cemento moderna. En esta descripción de el -- proceso debe prestarse especial atención a las secciones de, prehomogeneización, dosificación de materias primas, molienda y homogeneización de la harina cruda.

En el capítulo II se refiere brevemente la evolución en el - tiempo de la organización y disposición de la fábrica para facilitar el mando y control de el total de la instalación, Y cómo esto - se relaciona y favorece a la automatización del proporcionamiento.

En los capítulos subsecuentes se sigue una secuencia similar a la de el sistema del proporcionamiento automático, iniciándose - por el muestreo y finalizando por el cálculo de proporciones y la - regulación de las básculas.

En el capítulo III se presentan la teoría y técnica del muestreo, complementándose con un tema suplementario I teórico, y un -

tema suplementario II técnico. Por último en este capítulo se incluyen ilustraciones y descripción de los muestreadores de polvos y lodos utilizados con mayor éxito en la actualidad, en la industria del cemento, en el país y el extranjero.

El transporte y la preparación -reducción del tamaño- de la muestra son tratados en el capítulo IV, describiendo los sistemas manuales y automáticos más utilizados para este tipo de muestras.

El análisis espectrométrico de fluorescencia de rayos X es descrito en el capítulo V, desde sus principios teóricos hasta los conceptos estadísticos necesarios para la interpretación correcta de los resultados de el análisis. Los aspectos principales referentes a las condiciones y efectos de las muestras son también -- tratados aquí. Este capítulo se complementa con dos temas teóricos suplementarios -III y IV-.

El capítulo VI es particularmente importante, en éste se -- propone un sistema de proporciones, basado en una estimación de -- la composición de las materias primas a partir de los valores obtenidos de el análisis del crudo después del molino, de las báscu las de alimentación y de los standards fijados. Un tema suplementario V sobre los métodos de cálculo manuales, ha sido incluido -- para ampliar este tema. En este capítulo se describe también a la computadora electrónica y su relación con el mando y control central de los procesos industriales, tema que es tratado más amplia mente en el tema suplementario VI.

En el capítulo VII se presenta esencialmente un ejemplo para la evaluación sobre una base económica de la toma de decisiones alternativas: proporcionamiento manual vs. proporcionamiento automático. Para este ejemplo se han empleado las técnicas más conocidas y aplicadas para la toma de decisiones alternativas sobre inversiones.

Por último se han agregado algunas notas finales y conclusiones.

## C A P I T U L O I

EL PROCESO DE ELABORACION DE CEMENTO POPTLAND

Generalidades

El proceso

## C A P I T U L O I

### EL PROCESO DE ELABORACION DE CEMENTO PORTLAND

#### Generalidades.<sup>1</sup>

El objetivo de esta descripción general, es familiarizar al lector con la industria de elaboración del cemento para que obtenga una idea clara de cada una de las etapas que se llevan a cabo durante el proceso.

En la antigüedad se observó que mediante la cocción de caliza y arcilla se obtenía una substancia aglomerante que se endurecía fuera del contacto del aire y bajo el agua, y que después era insoluble en ésta. Como este material era parecido en aspecto y color a una piedra de Construcción empleada en Inglaterra, denominada " - " piedra Portland", se le llamó "cemento Portland"

Pronto se comprobó que la relación de la caliza a la arcilla en el cemento, así como la temperatura de cocción, debían ser determinadas si se quería que la resistencia adquirida por el material al fraguar fuese conveniente.

Todos los compuestos contenidos en el cemento Portland, capaces de fraguar al entrar en contacto con el agua, son anhídridos y se hidratan produciendo el fraguado.

Fuente: LABAHN O. & W. ANDREAS KAMINSKY, Prontuario del cemento, -- Cuarta edición, Editores técnicos asociados S.A., Barcelona, España, 1970

Para explicar la naturaleza del cemento, su poder aglomerante y su endurecimiento, existen diferentes hipótesis pero ninguna ha sido suficientemente demostrada. No entraremos aquí, por consiguiente, en más detalles acerca de las diversas interpretaciones.

Los primeros cementos se cocían débilmente sin llegar hasta el punto de clinkerización, este último es de 1,300 a 1,400°C. Pronto se vió que por medio de una cocción más intensa, por encima de la temperatura de descarbonatación ( de 700 a 1,000 °C), llegando a una fusión incipiente, se lograban mayores resistencias.

La aptitud de reacción del cemento, se logra mediante la cocción del crudo ( mezcla de materias primas: caliza, arcilla, etc.)- y aumenta conforme se incrementa la temperatura a la que ésta se hace. Lo primero que ocurre es la expulsión del agua de hidratación de la arcilla y después la extracción del anhídrido carbónico de la caliza.

El carbonato de calcio de la caliza cede su anhídrido carbónico y se convierte en cal viva ( CaO) que es una base enérgica, y que al aumentar la temperatura reacciona con las otras sustancias existentes en el crudo.

El crudo adquiere un color amarillento, formándose silicatos y aluminatos de calcio que ya tienen propiedades hidráulicas, pero formándose todavía únicamente lo que se denomina "incocidos" o poco cocidos.

Cuando la temperatura de cocción rebasa los 1,200°C, el producto adquiere una coloración gris, correspondiendo su hidráulica a la denominada "cemento Romano", o cemento natural.

A los 1,350°C se inicia la fusión incipiente del material - que es ya normal los 1,400 o 1,450°C, caracterizada por la forma-- ción de aluminio -ferritos de calcio. Se forma entonces el "clin-- ker", que presenta una coloración negro-verdosa. Las temperaturas a las que se logra la completa combinación de la cal, son tanto -- más bajas como más elevado sea el contenido de óxido férrico del - crudo. La temperatura del 1,480°C rara vez es rebasada, aún en el- caso de materiales de más difícil clinkerización. Las materias pri-- mas que en su estado natural tengan ya la correcta composición, s<sub>ó</sub> lo se encuentra en escasos puntos del mundo, y aún en ellos, suele fluctuar algo la composición. De hecho existe el marcado predomi-- nio de los cementos elaborados con mezclas de materias primas arti-- ficialmente preparadas.

El tiempo de fraguado depende de varios factores, entre o-- tros de la temperatura ambiente que lo disminuye cuando es alta y- lo alarga cuando es baja, la calidad del agua, y algunos factores- de la cocción y la composición, que abajo se detallan:

acelerándolo.- una débil cocción del clinker, un alto contenido de alúmina, los álcalis (sosa caústica) una molturación fina, el cloruro de calcio y el cloruro de sodio.

retardándolo.- una fuerte cocción del clinker, un alto contenido - de sílice, una molturación gruesa, el yeso (sulfato calciro) el cloruro de barrio, los sulfatos (sulfa- to ferroso)

y las aguas de gran dureza.

De acuerdo con el tiempo de fraguado, pueden clasificarse - los cementos como sigue:

de fraguado instantáneo = hasta 5 minutos

de fraguado rápido = de 5 a 20 minutos

de fraguado normal = de 20 minutos a 3 horas  
de fraguado lento = de 3 a 12 horas.

En resumen, el cemento Portland se elabora con una mezcla adecuada de piedra caliza y arcilla o con margas de composición intermedia y en caso necesario se agregan barro y minerales de hierro para obtener la composición deseada.

Todos estos materiales se muelen finamente y se mezclan, para ser calcinados hasta la clinkerización, añadiéndole al producto sulfato cálcico (yeso) y moliéndolo por último finamente.

### El Proceso<sup>2</sup>

Selección de materias primas.

El cemento contiene cuatro elementos fundamentales sílice, aluminio, hierro y calcio, generalmente reportados como óxidos (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y CaO). El resto de los elementos presentes no son indispensables y sus cantidades son relativamente pequeñas, en ocasiones es importante conocer el contenido de sodio, cloro y azufre que pueden afectar al proceso cuando se encuentran en cantidades importantes.

En la selección de materias primas se deberán tener en cuenta las siguientes consideraciones.

Composición.- los elementos principales deben estar presentes; debe ser posible proporcionar dichos materiales, en forma que los elementos principales estén dentro de los límites deseados; los elementos secundarios no deben estar en proporciones indeseables.

Uniformidad.- la composición de los yacimientos debe tener un cierto grado de uniformidad, para evitar variacio -

2. Fuente: Apuntes personales de técnicos especialistas.



nes grandes en el proporcionamiento de las materias primas.

Cantidad.- debe contarse con la reserva adecuada de acuerdo con la capacidad de la instalación.

#### Características

físicas.- la dureza, humedad, etc.

Localización.- la ubicación de las fuentes de materia prima debe ser tal que garantice el suministro continuo y suficiente en cantidad.

Costo.- el costo de los materiales debe tenerse muy en cuenta, aún cuando los yacimientos sean explotados por la misma empresa que elabora el cemento.

#### Fuentes de materia prima.

No existe regla general concerniente a las fuentes de materia prima, éstas pueden estar dentro de la propiedad de la planta o estar alejadas del límite de batería. Las materias primas pueden ser producidas especialmente para la elaboración del cemento o pueden representar algún subproducto de alguna otra industria, pero por lo general, se trata de un producto natural.

Las principales materias primas utilizadas en la elaboración del cemento son: calizas, margas, calcáreos, barro, minerales de hierro y arenas, y los lugares de extracción se conocen como canteras (yacimientos a flor de tierra).

#### Canteras.

En las canteras se trabaja con equipo pesado para el movimiento de grandes cantidades de materiales que se encuentran a diferentes niveles en montañas o bajo el nivel del piso. Existen muchas

dificultades durante la explotación de las canteras, entre las principales están las causadas por las condiciones climatológicas. Los equipos y maquinaria utilizados para la extracción y movimiento de los materiales requieren de un frecuente servicio de mantenimiento y reparación. Algunos de los procedimientos principales de la explotación se describen brevemente a continuación.

Barrenación primaria.- La realización de los barrenos para la explotación de las canteras puede clasificarse según como se lleve a cabo. Puede hacerse manualmente o con perforadoras de impacto o de rotación, o por combinación de ambos movimientos. La energía utilizada puede ser eléctrica o mecánica, mediante aire comprimido, vapor, o con motores de gasolina, etc.

Los explosivos más empleados son dinamita de diferentes grados.

Debe evitarse, en lo posible, las detonaciones secundarias (moneo), las cuales ocasionan demoras costosas. Para la detonación primaria-deben tomarse en cuenta las siguientes características de la cantera:

- La altura o frente de cantera.
- La dureza y uniformidad de la roca
- El espesor de las capas o estratos.
- La prevalencia de capas continuas o uniones.
- El nivel o profundidad del piso de cantera.
- El diámetro y profundidad de los barrenos, según sea el caso, si se trata de orificios naturales aprovechables.

Por otra parte para la detonación se estudian las variaciones siguientes:

- El diámetro y profundidad de los barrenos hechos.
- La distribución y espacio entre los barrenos.

- El número y secuencia de los barrenos detonados a un tiempo.
- La cantidad de carga de explosivo utilizada.
- La posición de la carga dentro de los barrenos.
- El tipo de explosivo empleado.
- Los métodos de detonación en general.
- La forma de la carga y acarreo subsecuentes de los materiales.
- La capacidad de la quebradora y almacenes.

Detonación secundaria o moneo.- Sucede con frecuencia que después de la detonación primaria quedan algunos fragmentos demasiado grandes para su transportación y trituración, los cuales deben ser reducidos de tamaño mediante detonación secundaria, la cual puede ser por barrenación e introducción del explosivo dentro del barreno, o por contacto.

Carga y transporte de material.

Sobre este aspecto existen diversas opiniones y consideraciones que deben tenerse en cuenta, como son:

- La distancia entre los depósitos de material y la fábrica.
- La distancia desde el frente de cantera hasta la quebradora.
- El tipo y capacidades de los equipos de transportación.

Generalmente en las plantas modernas se cuenta con una quebradora primaria móvil de gran capacidad, que se sitúa cerca del frente de cantera y se alimenta mediante cargadores frontales (traxcavos). El transporte del material de la trituración primaria, se hace mediante bandas transportadoras hacia las quebradoras secundarias y de ahí hacia la planta al almacén. Cuando con el paso del tiempo el frente de cantera se va alejando de la quebradora primaria, ésta se mueve acercándose a él y la banda transportadora se

alarga.

#### Trituración.

El proceso de trituración, como se le llama comunmente, consiste en la reducción de tamaño de la materia prima hasta un tamaño adecuado para continuar el proceso en forma eficiente. La trituración puede ser única o combinada, es decir primaria y secundaria y en ocasiones puede haber trituración terciaria.

Existen varios tipos de equipo de trituración y entre los más importantes tenemos: quebradoras de quijada, quebradora de martillos, quebradora de barras-impacto, y quebradoras giratorias de cono.

Uno de los factores fundamentales que debe considerarse al seleccionar una quebradora, es la naturaleza de la roca que va a ser triturada, además de las características físicas referentes a la resistencia, a la abrasión y tenacidad. Se deben considerar algunos datos geológicos sobre la causa de las formaciones, sin olvidar la capacidad referida, especificaciones, consideraciones de energía, mantenimiento y costo inicial.

#### Cribado.

Mediante el proceso de cribado se realiza la selección del material que reúne las características referentes al tamaño de partícula necesaria para la operación óptima de las siguientes etapas de proceso.

Esta selección se realiza mediante cribas, a las que se les alimenta con material triturado previamente en la quebradora (usualmente secundaria), la criba permite el paso del material de determinado tamaño, para continuar el proceso y separar el material más -

grande e inadecuado, descargándolo a una banda que lo regresa a la quebradora para retrituirarlo.

Prehomogeneización.

Para la optimización de cualquier proceso industrial es necesario contar con un alto grado de uniformidad tanto en la operación como en la calidad de los materiales empleados.

En nuestro caso, consideraremos que los materiales empleados son productos de origen natural ( ya que así ocurre en la mayoría de las Plantas Industriales de Cemento), que se han formado con el paso de los años, en forma desordenada y caprichosa, dando como resultado variaciones en su composición química; dichas variaciones provocan dificultades en el proceso de fabricación, puesto que las proporciones no serán las correctas para la preparación del material crudo que va a calcinarse, además la falta de uniformidad trae como consecuencia, variaciones en las condiciones de operación del departamento de calcinación, demeritando tanto la producción como la calidad de los productos.

Por este motivo, en la actualidad se han construido equipos que cumplen con el propósito de prehomogeneizar las materias primas logrando un grado de uniformidad satisfactorio.

Existen diversos tipos de instalaciones de prehomogeneización de acuerdo a diferentes fabricantes, pero generalmente podemos dividirlos en dos grandes grupos: prehomogeneizadores circulares y prehomogeneizadores rectangulares.

En ambos, el principio básico es el mismo y consiste en distribuir el material en toda la longitud del depósito con el fin de que cada corte transversal contenga una pequeña cantidad de cada material --

que lo constituye.

Normalmente una instalación de prehomogeneización o "banco - de mezcla", está formada por dos depósitos de almacenamiento por lo menos. El material que viene aceptado por las cribas es descargado en capas delgadas distribuyéndolo longitudinalmente sobre un depósito, mientras al mismo tiempo se toma material del otro depósito en cortes verticales, perpendiculares al eje longitudinal.

Puesto que los depósitos han sido formados, descargando en - la dirección longitudinal y removiéndo perpendicularmente a dicha - dirección, la composición del corte representa un promedio de la - del depósito completo.

Las principales diferencias entre los diversos sistemas existentes actualmente, se refieren al diseño del equipo extractor, y - el método elegido para la formación de los depósitos dependerá en -- gran parte del espacio disponible.

#### Procesos de elaboración.

En este punto es conveniente mencionar que existen diferentes procesos de elaboración del cemento y se definen de acuerdo al proceso de preparación del material crudo.

Estos procesos son:

Proceso por vía seca

Proceso por vía húmeda

Proceso semi-húmedo ó semi-seco.

En la actualidad, debido a la economía de productos energéticos, los estudios sobre nuevas instalaciones o ampliaciones de - plantas existentes muestran preferencia por el proceso por vía seca

ya que éste requiere menor consumo de energía calorífica, en comparación con los otros procesos. Por consiguiente, para nuestro estudio trataremos el proceso por vía seca.

#### Preparación o molienda de crudo

Las materias primas necesarias para la elaboración del cemento deben mezclarse en determinadas proporciones para que la resultante, conocida como "crudo" antes de la calcinación, satisfaga los requerimientos químicos necesarios para obtener una buena calidad en el producto y que al mismo tiempo permita una operación óptima del resto del proceso; no solamente son requisitos de composición los que tiene que satisfacer dicha mezcla, sino que también deberá reunir características físicas referentes a su granulometría o tamaño de partícula y a su humedad, por este motivo es necesario reducir el tamaño de las materias primas, hasta reunir las características requeridas. Este proceso de mezcla y reducción de tamaño se conoce como proceso de preparación o molienda de crudo y se realiza mediante molinos.

Existen diferentes tipos de molinos y sistemas de molienda dependiendo del proceso de fabricación. Los más comunmente usados son:

Molinos tubulares de bolas de circuito abierto

Molinos tubulares de circuito cerrado

Molinos de rodillos

Molinos de caída aérea.

Generalmente para lograr la humedad deseada en el crudo, menor de 1%, todos los molinos de crudo por el proceso vía seca cuen-

tan con un sistema de secado del material.

Siendo los molinos de bolas de circuito cerrado los más utilizados en la actualidad nos referiremos ahora a ellos.

Los diferentes materiales que formarán la mezcla del crudo son proporcionados mediante equipos dosificadores ( pesadoras), y alimentados al molino, el cual es un cuerpo tubular dividido en varias secciones o cámaras, en las cuales contiene elementos de molienda o bolas de diferentes diámetros y en determinada cantidad. Una vez que el material ha pasado por las diferentes cámaras de molienda, es llevado mediante elevadores de cangilones y deslizadores de aire a uno o varios separadores donde es dividido en dos fracciones siendo la fracción más fina el producto final.

La fracción más gruesa es regresada al molino para otra molienda, esta cantidad de gruesos que llega al molino se conoce como carga circulante y cuando el sistema llega a un estado de operación estable, la velocidad de producción es igual a la de alimentación.

En el molino "Doble-rotador" de circuito cerrado, por ejemplo, las materias primas entran primero a una cámara de molienda; la salida del material se encuentra localizada a la mitad del molino, entre el primero y el segundo compartimientos de molienda; el material que sale de la primera cámara es llevado a los separadores el fino es retriturado como producto final y el grueso es conducido a la segunda cámara ( algunas veces una pequeña porción del material grueso se regresa a la primera cámara) para continuar la molienda y nuevamente pasar a los separadores, donde se efectúa la clasificación. El material fino o producto es enviado a los silos de homogeneización.



Como se dijo anteriormente, para lograr la humedad deseada en el crudo, que es generalmente menor de 1%, todos los molinos de crudo por el proceso vía seca cuentan con un sistema de secado del material. Para este fin, en el molino de crudo se dispone de una conexión al sistema de conducción de los gases de salida del horno -- ( después de haber pasado por el precalentador), y en caso necesario, se usa un quemador auxiliar para elevar la temperatura del gas. Los gases que salen del molino se envían al recuperador de polvos o electrofiltro.

Homogeneización del crudo.

En esta etapa del proceso se trata de eliminar al máximo las posibles variaciones existentes en la composición de la mezcla del crudo y de ésta forma, permitir continuidad y uniformidad del material que va a ser alimentado al departamento de calcinación.

El efecto de mezclado en la homogeneización se realiza mediante el flujo de aire a través de la materia prima, produciendo agitación y turbulencia.

Existen dos métodos de homogeneización: continuo o discontinuo.

En algunas plantas se emplea homogeneización discontinua. Para ello los silos de homogeneización se hacen con capacidad suficiente para la producción de los molinos durante ocho horas<sup>o</sup> más; al final de este período, se desvía el flujo del material hacia otro silo de almacenamiento y mientras tanto el material del silo lleno es homogeneizado.

En la homogeneización continua, el aire fluye a través del silo sin interrupción y el material entra y sale continuamente, en

este caso sólo un silo es necesario y puede tener unas dimensiones más pequeñas. Pero naturalmente el consumo de energía es más alto en el caso continuo.

El aire se aplica en el fondo de los silos en ambos métodos en el proceso intermitente el fondo del silo es dividido en cuatro secciones cada una de las cuales se divide nuevamente. Durante el proceso de mezclado, dos cuadrantes opuestos son aerados al mismo tiempo, mientras que los otros dos están desaerados completamente. Para aumentar la turbulencia del aire es desviado por medio de deflectores.

Con el objeto de alcanzar los resultados deseados del mezclado, tiene que pasarse una cantidad definida de aire a través del crudo en un cierto tiempo. Ahora, una gran cantidad de aire puede pasarse en corto tiempo o bien, una menor cantidad de aire durante un período de tiempo mayor. Ambos casos tienen ventajas y desventajas sobre las dimensiones de los silos. En la actualidad no existe limitación en cuanto al tamaño.

Con el objeto de mantener buenas condiciones del flujo de aire en el crudo, el contenido de humedad no debe ser demasiado alto. Es importante también que el aire aplicado se encuentre absolutamente libre de impurezas, especialmente libre de aceite.

Una vez homogeneizado el crudo está listo para ser alimentado al departamento de calcinación.

Calcinación y clinkerización.

El departamento de calcinación es la parte del proceso en donde el material crudo es cocido y convertido en clinker, que es -

el componente básico del cemento.

El equipo principal de este departamento es el horno, dentro del cual se realiza la calcinación. Existen en la actualidad diversos sistemas y tipos de hornos; dirigiremos nuestra atención hacia el horno de tipo rotatorio con sistema de intercambiador de calor - de suspensión o precalentador, ya que se trata del sistema más eficiente hoy día, en lo referente a la producción, consumo de energía y aprovechamiento del calor de los gases.

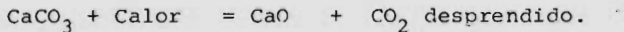
El horno rotatorio está formado por un cilindro metálico de nominado cuerpo, el cual está soportado por varios juegos de anillos y rodamientos, para tener la facilidad de girar; el movimiento giratorio generalmente se le imparte mediante motores eléctricos, reductores, piñones y coronas dentadas.

Dentro del cilindro metálico se coloca como protección térmica un recubrimiento de tabique refractario, el cual puede tener diferentes características tanto físicas como químicas, con el objeto de efectuar una labor óptima en las diferentes zonas del horno. En el cabezal del horno se tiene una tapa denominada "carátula", que sirve para preveer la descarga del clinker hacia el enfriador y dirigir el aire proveniente de él (aire secundario) hacia el horno. Además, es en la carátula en donde se aplica el calor necesario para la calcinación y clinkerización. Este calor se aplica mediante un quemador y una mezcla de combustible y aire (aire primario). El combustible puede ser: carbón, petróleo (BunkerC) o gas natural.

En el extremo opuesto a la carátula, está situado el precalentador el cual tiene la función de preparar el material que va a ser calcinado y clinkerizado. El principio o fundamento de la prepa

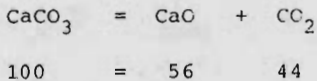
ración del material, ésta basado en el intercambio de calor de los gases provenientes del horno, en varias etapas en una serie de ciclones, en los cuales se realiza dicho intercambio de calor y la separación del material y gases. La alimentación del crudo al precalentador debe ser controlada y es dosificada generalmente mediante una báscula o pesadora.

La reacción principal que se desarrolla dentro del horno es la siguiente, ( considerando al crudo como carbonato de calcio solamente):



Esta reacción se conoce como descarboxilación o descarbonatación del crudo.

Refiriéndonos a pesos moleculares vemos que:



De 100 partes de crudo sólomente se obtienen 56 de clinker y 44 partes de gases de reacción, ( en peso), y son estos gases junto con los gases de combustión los que se emplean en la preparación del crudo durante su trayecto por el precalentador. Estos gases se manejan mediante un ventilador o extractor principal ( tiro principal del sistema).

Para la economía del proceso y debido a que los gases saliendo del precalentador, pueden ser aprovechados respecto a su temperatura, una parte de ellos se emplea en, el secado de materias primas, como ya se había indicado.

Los gases que salen del departamento de molienda del crudo contienen polvos finos que son recuperados por ser altamente contaminan -

tes y por razones de economía; los gases del precalentador son --- igualmente tratados.

El equipo de recuperación consiste en filtros electromagnéticos o precipitadores electrostáticos, que operan con cargas de potencial elevado y su eficiencia se basa en las propiedades paramagnéticas del gas.

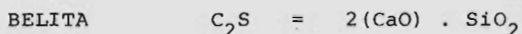
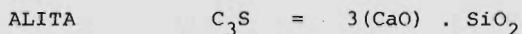
Para obtener una buena captación de polvo, es necesario enfriar los gases mediante una torre de enfriamiento por agua con el objeto de abatir la resistibilidad de captación del material. El material captado por el electrofiltro puede ser enviado directamente a la alimentación del horno o silos de almacenamiento de crudo.

El crudo durante su trayecto a lo largo del precalentador y horno, va sufriendo cambios físicos y químicos como ya se ha explicado anteriormente . A los  $1000^{\circ}\text{C}$  ha quedado completamente descarbonatado, entre los  $500$  y  $1,100^{\circ}\text{C}$  principia la formación de  $\text{C}_2\text{S}$  (Belita), a los  $1,100^{\circ}\text{C}$  principia la fusión y cerca de los  $1250^{\circ}\text{C}$  se forma el  $\text{C}_3\text{S}$  (Alita). El punto óptimo de reacción es entre  $1,300$  y --  $1,400^{\circ}\text{C}$  y es aquí cuando el crudo ha cambiado totalmente y se le denomina clinker.

El clinker como ya se ha mencionado, es el resultado de la combinación química del óxido de calcio ( resultante de la reacción de descarbonatación), con el conjunto de elementos que están presentes en la materia prima y los correctivos. Estos elementos son: sílice, aluminio, fierro, magnesio, sodio, potasio, y en menores proporciones, azufre, cloro, fluor, manganeso, plomo y titanio.

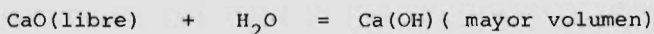
Los compuestos formados en la reacción, son compuestos mineralógicos y son cuatro los que forman principalmente el clinker, --

además de ser los que imparten el cemento sus características y -- propiedades finales. Estos cuatro compuestos mineralógicos son:

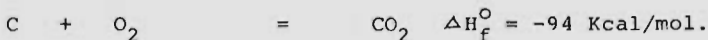


Los dos primeros son considerados como los principales debido al alto porcentaje en que se presentan. Los dos últimos se conocen como "fase líquida". Cada uno de estos compuestos imparte de terminada característica al cemento.

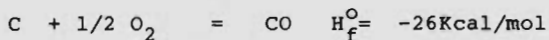
Se puede ver la importancia que tiene el lograr una combinación completa de los componentes químicos, ya que en el caso de no llegar al punto óptimo de reacción se tendrán combinaciones incompletas, dándonos como resultado un clinker de calidad pobre y gran cantidad de óxido de calcio sin combinarse. Este óxido de calcio se conoce como cal libre, y presenta un efecto negativo en el cemento, ya que al mezclarse y reaccionar con el agua aumenta su volumen provocando el fenómeno conocido como expansión (agrietamiento y pérdida de resistencia).



El calor necesario para la calcinación y clinkerización se obtiene de la combustión de petróleo, carbón o gas natural. La reacción principal que se efectúa en la combustión es:



De la ecuación anterior podemos advertir la importancia que representa el control del flujo de aire necesario para efectuar una combustión óptima y obtener los mejores resultados de producción calorífica. Por ejemplo: si se tiene un exceso considerable de aire, se desaprovecha el calor al calentar dicho exceso innecesario, por lo tanto se tendrá una producción pobre, y se presentará una combustión incompleta cuando exista un déficit de aire.



A demás de producir calor insuficiente para cubrir las necesidades de reacción, se produce monóxido de carbono, el cual es un gas explosivo bajo ciertas condiciones y por lo tanto peligroso para el proceso.

#### Enfriamiento de Clinker

Posteriormente el clinker ya formado pasa al enfriador donde desciende su temperatura durante el trayecto y finalmente sale relativamente frío.

Existen en la actualidad diversos diseños de enfriadores; En esta tesis trataremos la descripción general del enfriador de satélites o planetario y del enfriador de parrilla.

El enfriador de parrilla está formado por una o varias placas perforadas montadas sobre barras de soporte, las cuales pueden ser de dos tipos: las barras fijas y las móviles. Estas barras van colocadas en forma alternada, para que al operar se impartiera movimiento de transporte al clinker sobre toda la parrilla.

Las placas están perforadas para permitir el paso del aire a través de ellas, aplicándolo por la parte inferior mediante ventiladores. Este aire después de enfriar el material que está sobre las parrillas, es conducido hacia el horno para ser empleado como aire secundario de ayuda a la combustión.

Por otro lado el clinker fino pasa a través de las perforaciones de las placas hacia la parte inferior de las parrillas, permitiendo un mejor flujo de aire en la cama del material y haciendo



do más ligera la carga que soporta la parrilla. Este material fino cae a un rastrillo de cadena que es por lo general el medio de -- transporte para la descarga.

En la salida del enfriador se encuentra una quebradora de martillos que sirve para titurar el clinker de gran tamaño, o romper las costras que pudieran causar problemas posteriores en el -- transportador de cadena.

La cantidad de material sobre la parrilla se controla mediante la variación de la frecuencia de vibración de la misma. A mayor frecuencia, será menor la cantidad de material (camada chica), y disminuyendo la frecuencia aumenta la cantidad de material (camada grande). También dependen de la frecuencia utilizada el gasto y temperatura del aire.

El enfriador cuenta con una chimenea de salida para eliminar el exceso de aire.

La eficiencia térmica de este tipo de enfriador es muy buena; sin embargo, particularmente en el manejo de grandes cantidades de material, existen deficiencias mecánicas y alto costo de mantenimiento.

El otro tipo de enfriador, o sea el enfriador de satélite o planetario, consiste en un juego de tubos conectados alrededor del horno, en la descarga, que giran junto con él.

La conexión entre el horno y el enfriador se realiza mediante tubos en forma de codos, recubiertos éstos, y el resto del enfriador, por tabique refractario, como protección de la coraza.

Dentro de algunas de las ventajas de este tipo de enfriadores, podemos mencionar las siguientes; diseño sencillo, operación-

fácil, mantenimiento reducido, bajo consumo de energía, y mayor economía, debido a que al no haber exceso de aire, no se requiere recuperador de polvos.

Una de las desventajas de este enfriador es que no hay control de la temperatura del aire secundario y la temperatura de salida del clinker, es ligeramente más elevada.

El clinker que sale del enfriador es llevado a patios de almacenamiento mediante elevadores de cangilones o bandas metálicas. Normalmente el clinker debe permanecer en los patios un tiempo determinado para reposo y enfriamiento. Durante este tiempo de reposo, el clinker sufre cambios en su composición mineralógica, referentes al tamaño de los cristales. El diseño y funcionamiento de los patios de almacenamiento, es muy variado y las condiciones climatológicas de la localización de la planta tienen mucha influencia en este aspecto.

Del patio de almacenamiento, el clinker es llevado mediante registros y tolvas por gravedad, que descargan sobre una banda que lo transporta hasta los silos del departamento de molienda de cemento.

Molienda de cemento.

La molienda de cemento se realiza al igual que para el crudo en molinos tubulares de bolas de circuito cerrado.

El molino se alimenta mediante pesadoras, en las cantidades y proporciones adecuadas de clinker e yeso, de acuerdo al tipo de cemento a moler.

En el caso de la molienda de cemento, al igual que en el - de la molienda de crudo, los materiales deben estar secos y el molino bien ventilado.

Para la conversión del clinker en cemento, especialmente - para producción mayor a 40 toneladas por hora, se emplean molinos tubulares con separadores centrífugos y elevadores neumáticos. En este caso, el material a moler se introduce al molino por un extremo, saliendo por el opuesto, donde es recogido por el elevador y - subido hasta el separador. La fracción de cemento grueso, eliminada por el separador, es conducida de nuevo al molino. El separador deja salir el cemento fino ya despojado de fracciones gruesas.

En general se puede decir que cuanto mayor sea el diámetro del molino, menor es su sensibilidad ante la presencia de trozos - de tamaño grande en la alimentación.

La superficie específica o blaine (ver tema suplementario-II) del producto de molturación, depende de la eficiencia del separador y de la cantidad de materia en circulación llamada "carga -- circulante". Los molinos, como ya mencionamos cuentan con diferentes cámaras para la molienda; estas divisiones están formadas por parrillas que permiten el paso del material que está finamente molido antes de terminar el trayecto completo y mediante el barrido de aire es sacado del molino, para de esta forma, aumentar la eficiencia de molienda, al no recorrer innecesariamente la longitud - total del molino.

La cantidad de bolas o elementos de molienda, tiene gran - importancia en la eficiencia del molino, especialmente en lo que - respecta al consumo de energía.

En algunos casos, cuando la temperatura del producto es muy elevada, se inyectan pequeñas cantidades de agua a las cámaras del molino con el objeto de bajar esta temperatura y así evitar la deshidratación parcial del yeso, la cual nos podría presentar efectos negativos, tales como el falso fraguado, fraguado instantáneo, o el fenómeno de expansión.

Debido al peso tan grande que representan, tanto el molino como la carga de bolas, el sistema de molienda cuenta con un equipo de lubricación y enfriamiento que debe mantenerse en funcionamiento óptimo para la protección del equipo.

Todo el polvo fino que es arrastrado por el aire es capturado mediante colectores de polvo que pueden ser de bolsas o también electrofiltros; el polvo capturado es descargado, junto con el producto de molienda aceptado por el separador, al transportador de cemento que los conduce hacia los silos del departamento de envase.

Envase y despacho de cemento.

El cemento es recibido en silos cuya descripción es similar a la de los silos de almacenamiento de crudo. La capacidad de estas instalaciones depende de las condiciones de salida del producto acabado y por lo tanto deberá ser mayor a las instalaciones destinadas para el crudo.

No es recomendable que la capacidad sea demasiado reducida porque es preferible que el cemento pueda reposar cierto tiempo antes de su expedición.

Ya sea que se cargue a granel, o en sacos, es preciso cuidar de que la operación se verifique sin desprendimiento de polvo y se debe prever en la instalación un sistema de ventilación y filtración.

La carga de sacos exige una manipulación cuidadosa de éstos, ya que no deben sufrir algún choque desliziéndose de un transportador a otro sin dañarse. Cada saco roto es una pérdida de cemento y una elevación en el costo de producción, puesto que es preciso recoger en seguida y a menudo bastante lejos el polvo extendido y considerarlo como material de deshecho, si es que no se puede limpiar por tamizado.

La ensacadora debe estar lo más cerca posible del lugar de carga. Los sacos son conducidos por una banda transportadora que los entrega directamente a los sistemas de transporte, en el lugar de carga, para ser llevados desde ahí hacia los consumidores.

En la carga a granel el cemento es conducido por deslizadores y gusanos hasta los vagones de ferrocarril o camiones que se encuentran sobre plataformas-básculas; cuando se ha alcanzado el peso deseado, el suministro de cemento automáticamente queda interrumpido.

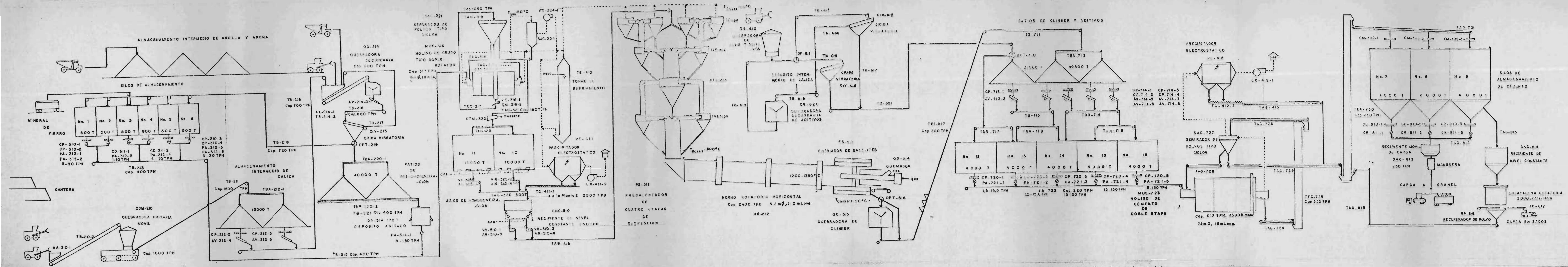
En el caso de transporte por vagones-cisternas, el transportador de cemento está unido a la abertura de llenado mediante un tubo flexible, y el polvo que se produce es conducido a un captador de polvo por medio de aspiradores en el lugar de carga.

Diagrama de flujo.

Por último, con el fin de facilitar la comprensión de la descripción anterior del proceso de elaboración del cemento por vía seca, se anexa un diagrama de flujo tipo de una planta productora de cemento, en donde se presenta a los equipos de proceso y auxiliares más importantes, de acuerdo con la representación esquemática más usual en la actualidad. En este diagrama se muestra el proceso más moderno por vía seca, que incluye equipos cuyo diseño se basa en el mayor adelanto técnico actual, tales como: equipos de prehomogeneización, molinos de doble etapa con secado, silos de homogeneización continua, precalentador de ciclones de múltiple etapa, horno rotatorio horizontal, con enfriador de satélites, filtro electrostático para la recuperación de polvos de los gases de escape y quebradora giratoria de caliza móvil.

Anexo al diagrama se incluye la lista de los equipos, almacenes y silos que ahí se presentan. En este diagrama no se han incluido los compresores para los transportadores aéreos, ni los filtros de bolsas y extractores para recolección de polvos, que se instalan cerca de los transportadores y patios en donde puede producirse polvo.





UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUIMICA  
 DIAGRAMA DE FLUJO TIPO DE UNA PLANTA DE ELABORACION DE CEMENTO PORTLAND. 2500 Ton/Día  
 Raul Canales C. Edmundo Jiménez V. México, 1978

DIAGRAMA DE FLUJO TIPO DE UNA PLANTA DE ELABORACION DE

CEMENTO PORTLAND

LISTA DE EQUIPOS:

Trituración , almacenamiento y prehomogeneización de materias primas.

Clave:	Nombre:
AA-210-1	Alimentador de banda tipo "Apron"
TB-210-2	Transportador de banda a la quebradora
QGM-210	Quebradora giratoria móvil para caliza (primaria)
TB-211	Transportador de banda para caliza triturada
TBA-212-1	Banda de apilamiento para almacenamiento de caliza
CP-212-2	Compuerta de pernos deslizables
CP-212-3	Compuerta de pernos deslizables
AV-212-4	Alimentador de banda vibratorio
AV-212-5	Alimentador de banda vibratorio
TB-213	Transportador de banda para caliza
QG-214	Quebradora giratoria secundaria para caliza, arcilla y arena
AA-214-1	Alimentador para banda tipo "Apron"
TB-214-2	Transportador de banda a la quebradora
AV-214-3	Alimentador vibratorio
CrV-215	Criba vibratoria para materias primas
TB-216	Transportador de banda a la criba
TB-217	Transportador de banda de retorno a la quebradora
TB-218	Transportador de banda para arcilla y arena a los <u>si</u> los de almacenamiento # 1,2, 4 y 5 y # 6 resp.



DTF-219 Desviador de flujo tipo "Trolley"  
TBA-220-1 Transportador de banda de apilamiento para caliza en  
patios de prehomogeneización  
TBP-220-2 Transportador de banda con palas  
TB-221 Transportador de banda a el depósito agitado

PLANT

LISTA DE EQUIPOS

Molienda de materias primas - Preparación del  
crudo - y-almacenamiento y homogeneización.

Clave:	Nombre:
CP-310-1	Compuerta de pernos deslizables -silo # 1-
CP-310-2	Compuerta de pernos deslizables -silo # 2-
CP-310-3	Compuerta de pernos deslizables -silo # 5-
CP-310-4	Compuerta de pernos deslizables -silo # 6-
CD-311-1	Compuerta deslizable -silo # 3-
CD-311-2	Compuerta deslizable -silo # 4-
PA-312-1	Pesadora (báscula) tipo "Apron" -silo # 1-
PA-312-2	Pesadora tipo "Apron" -silo # 2-
PA-312-3	Pesadora tipo "Apron" -silo # 3-
PA-312-4	Pesadora tipo "Apron" -silo # 4-
PA-312-5	Pesadora tipo "Apron" -silo # 5-
PA-312-6	Pesadora tipo "Apron" -silo # 6-
TB-313	Transportador de banda para mezcla de arena, arcilla y mineral de fierro.
DA-314	Depósito (recipiente) agitado para caliza
PA-314-1	Pesadora tipo "Apron" -depósito agitado-
TB-315	Transportador de banda para mezcla de arcilla, arena, caliza y mineral de fierro.
MDE-316	Molino de doble etapa con cámara de secado tipo "Do- ple Rotator" para harina cruda
VE-316-1	Válvulas de espada -molino crudo-
TrM-316-2	Trampa de material -molino crudo-

TEC-317 Transportador elevador de cangilones para crudo

TAG-318 Transportador aéreo por gravedad para crudo

TAG-319 Transportador aéreo por gravedad de retorno a 1<sup>a</sup> -  
etapa de molino.

TAG-320 Transportador aéreo por gravedad de retorno a 2<sup>a</sup> -  
etapa de molino.

SAC-321 Separador aéreo de polvos tipo ciclón para crudo

TAG-321 Transportador aéreo por gravedad para harina cruda

STM-322 Sistema para la toma de muestras de crudo

TAG-323 Transportador aéreo por gravedad selectivo a los si  
los # 10 y # 11

SAC-324 Separador de polvos tipo ciclón para gases de esca-  
pe del molino.

EX-324-1 Extractor de gases del molino.

VR-325-1 Válvula rotatoria -silo homogeneizador 11-

VR-325-2 Válvula rotatoria -silo homogeneizador 10-

AN-325-3 Alimentador neumático -silo homogeneizador 11-

AN-325-4 Alimentador neumático -silo homogeneizador 10-

TAG-326 Transportador aéreo por gravedad

LISTA DE EQUIPOS

Recuperación de polvos

Clave:	Nombre:
TE-410	Torre de enfriamiento de gases de escape del horno
PE-411	Precipitador electrostático (electrofiltro) para gases de escape del horno y molino
TG-411-1	Transportador de gusano (sin-fin) para polvo del. - precipitador
EX-411-2	Extractor de gases de escape
PE-412	Precipitador electrostático para gases de escape - del molino de cemento
EX-412-1	Extractor de gases de escape
TG-412-2	Transportador de gusano para polvo -cemento-
TAG-413	Transportador aéreo por gravedad

LISTA DE EQUIPOS:

Preparación del clinker

Clave:	Nombre:
DNC-510	Depósito de nivel constante para crudo
VR-510-1	Válvula rotatoria-depósito de nivel constante-
VR-510-2	Válvula rotatoria-depósito de nivel constante-
AN-510-3	Alimentador neumático
AN-510-4	Alimentador neumático
PS-511	Precaentador por suspensión de cuatro etapas para - harina cruda
HR-512	Horno rotatorio horizontal
ES-513	Enfriador de satélites(planetario) para clinker con- intercambio de calor a la atmósfera
QG-514	Quegador de gas y/o combustible para el horno
QC-515	Quebradora giratoria para clinker
DFT-516	Desviador de flujo "Trolley" para clinker
TEI-517	Transportador elevador de cangilones inclinado

Preparación de los aditivos del cemento

Clave:	Nombre:
QG-610	Quebradora de yeso y aditivos giratoria
DF-611	Desviador de flujo a las cribas
CrV-612	Criba vibratoria para yeso
TB-613	Transportador de banda a la criba -612-
TB-614	Transportador de banda de retorno a trituración secundaria -yeso-

TB-615	Transportador de banda a la criba -616-
CrV-616	Criba vibratoria para aditivos
TB-617	Transportador de banda para yeso
TB-618	Transportador de banda a la quebradora secundaria
TB-619	Transportador de banda para yeso y aditivos de la - trituración secundaria
QG-620	Quebradora giratoria secundaria para yeso y/o aditi- vos
TB-621	Transportador de banda para yeso y aditivos tritura- dos

LISTA DE EQUIPOS:

Preparación y molienda del cemento

Clave:	Nombre:
DFT-710	Desviador de flujo tipo "Trolley" para aditivos y yeso
TB-711	Transportador de banda para clinker a los patios
TBA-712	Transportador de banda de apilamiento para clinker
CP-713-1	Compuerta de pernos deslizables para yeso y aditivos
AV-713-2	Alimentador de banda vibratorio para yeso y aditivos
CP-714-1	Compuerta de pernos deslizables para clinker
CP-714-2	Compuerta de pernos deslizables para clinker
CP-714-3	Compuerta de pernos deslizables para clinker
CP-714-4	Compuerta de pernos deslizables para clinker
AV-714-5	Alimentador de banda vibratorio para clinker
AV-714-6	Alimentador de banda vibratorio para clinker
AV-714-7	Alimentador de banda vibratorio para clinker
AV-714-8	Alimentador de banda vibratorio para clinker
TB-715	Transportador de banda para yeso clinker
TBR-716	Transportador de banda reversible para clinker
TBR-717	Transportador de banda reversible para yeso y aditivos a los silos # 12 o # 13
TBR-718	Transportador de banda reversible para clinker a los silos #13 o #14
TBR-719	Transportador de banda reversible para clinker a los silos #15 o #16
CP-720-1	Compuerta de pernos deslizables -silo #12-
CP-720-2	Compuerta de pernos deslizables -silo #13
CP-720-3	Compuerta de pernos deslizables -silo #14

CP-720-4 Compuerta de pernos deslizables -silo #15-  
CP-720-5 Compuerta de pernos deslizables -silo #16-  
PA-721-1 Pesadora tipo "Apron" -silo #12- -  
PA-721-2 Pesadora tipo "Apron" -silo #13-  
PA-721-3 Pesadora tipo "Apron" -silo #14-  
PA-721-4 Pesadora tipo "Apron" -silo #15-  
PA-721-5 Pesadora tipo "Apron" -silo #16-  
TB-722 Transportador de banda para yeso y clinker al molino  
MDE-723 Molino de doble etapa para cemento  
TAG-724 Transportador aéreo por gravedad para cemento  
TC-725 Transportador elevador de cangilones para cemento al  
separador  
TAG-726 Transportador aéreo por gravedad  
SAC-727 Separador de polvos aéreo tipo "ciclón" para cemento-  
TAG-728 Transportador aéreo por gravedad de retorno a la 1<sup>a</sup>-  
etapa del molino de cemento  
TAG-729 Transportador aéreo por gravedad para cemento  
TEC-730 Transportador elevador de cangilones para cemento a-  
los silos  
TAG-731 Transportador aéreo por gravedad selectivo a los si-  
los de cemento # 7, # 8, y # 9  
CM-732-1 Compuerta de mariposa -silo # 7-  
CM-732-2 Compuerta de mariposa -silo # 8-  
CM-732-3 Compuerta de mariposa -silo # 9-



LISTA DE EQUIPOS

Envase y despacho de cemento

Clave:	Nombre:
CD-810-1	Compuerta deslizable -silo # 7-
CD-810-2	Compuerta deslizable -silo # 8-
CD-810-3	Compuerta deslizable -silo # 9-
CR-811-1	Compuerta rotatoria -silo # 7 -
CR-811-2	Compuerta rotatoria -silo # 8 -
CR-811-3	Compuerta rotatoria -silo # 9 -
TAG-812	Transportador aéreo por gravedad para cemento despachado a granel
DMC-813	Recipiente móvil de carga a granel
DNC-814	Depósito de nivel constante para la ensacadora de cemento
TAG-815	Transportador aéreo por gravedad para despacho en sacos
CD-816	Compuerta deslizable para la ensacadora
TB-817	Transportador de banda para sacos de cemento
RP-818	Recuperador de polvo por succión en la tolva
TAG-819	Transportador aéreo por gravedad para el retorno del polvo de cemento a los silos
ER-820	Ensacadora rotatoria para despacho de cemento en sacos
	Silos y almacenes apilados
Silo # 1	Almacenamiento de arcilla o arena
Silo # 2	Almacenamiento de arena
Silo # 3	Almacenamiento de mineral de fierro

Silo # 4	Almacenamiento de arcilla
Silo # 5	Almacenamiento de arcilla
Silo # 6	Almacenamiento de arcilla
Silo # 7	Almacenamiento de cemento
Silo # 8	Almacenamiento de cemento
Silo # 9	Almacenamiento de cemento
Silo #10	Homogeneización de crudo
Silo #11	Homogeneización de crudo
	Almacenamiento apilado intermedio de caliza
	Almacenamiento intermedio de arcilla y arena
	Almacenamiento apilado -patios de prehomogeneización
	Almacenamiento apilado -patios- de yeso y clinker

## CAPITULO II

### EVOLUCION DE LA TECNICA DE AUTOMATIZACION

#### EN EL PROYECTO DE NUEVAS FABRICAS

Evolución de la distribución de quipos de fábrica .

Los puestos de mando.

El desarrollo de la técnica de automatización del proporcionamiento de materias primas en la industria del cemento.

## CAPITULO II

### EVOLUCION DE LA TECNICA DE AUTOMATIZACION EN EL PROYECTO DE NUEVAS FABRICAS

#### Evolución de la distribución de equipos de fábrica.

En el proyecto de una fábrica, deben considerarse una serie de principios básicos:

La maquinaria puede ser elegida sólo con vista a la materia prima, esto es, una proyección concerniente al material.

La distribución de esta maquinaria se motiva por la técnica del -- procedimiento, esto es, una proyección concerniente al proceso.

La localización del lugar de edificación es decisiva para el pro-- yecto: configuración del terreno, red de transporte, situación del mercado, cercanía de la materia prima, fuentes de energía, etc.; - esto es, una proyección concerniente a la situación del lugar.

La evolución de la técnica en los últimos años, ha cambiado la distribución de equipos de las fábricas del pasado. Esto ha sido determinado por: el desarrollo de nuevos procedimientos de manu

1. Fuente: Lenhart N. & O. Ennigerloh, Evolución del concepto en - el proyecto de nuevas fábricas de cemento, Zement-kalk- Gips, - año 24, No 9, (1971).

factura, nuevas técnicas de regulación y medición, y el uso del computador para el control del proceso,

La fábrica del pasado.

Entenderemos por pasado, al período de tiempo que va hasta el fin de los años 50. Como los nuevos proyectos se fundamentan sobre la base de los proyectos del pasado, vamos a contemplar en primer lugar, brevemente, el concepto de la fábrica de cemento desde entonces hasta la actualidad.

El proceso.- El horno rotatorio y con esto el procedimiento de cocción, determinó siempre el concepto total de la fábrica de cemento. Hasta 1956 existían en lo esencial dos procedimientos de cocción:

- El horno rotatorio abierto con alimentación de crudo seco y granulado, crudo simi-húmedo con hélice mezcladora y con alimentación de lodo (procedimiento húmedo), según fuera el procedimiento por vía seca, semi-húmeda o húmeda respectivamente.

- El horno con conducción de gases simples o dobles y alimentación de crudo simi-húmedo.

Cada uno de los procedimientos fué aplicado en una serie de fábricas. Una comparación entre los distintos tipos de fábrica, de acuerdo al procedimiento de cocción, admite la conclusión de que parece ser que había una idea común dominante en todas ellas. Esta idea era la de lograr que los medios de transporte de materiales sólidos fueran lo más cortos posibles.

En vista de los procedimientos de cocción disponibles, los ingenieros proyectistas distribuyeron tecnológicamente los grupos-

de maquinarias y equipos, de tal manera que los medios de transporte de materiales resultaran lo mas cortos posible. Esto conducía a una distribución nueva de los equipos de la fábrica, como lo muestran las figuras 2.1 y 2.2, en distintas modalidades. En la figura 2.1., se muestra la distribución de los equipos de una fábrica de cemento, con horno rotatorio largo por vía seca, en la figura 2.2 se muestra otra forma de distribución de equipos dentro de una fábrica de cemento por procedimiento vía seca. Como se puede apreciar en ambas figuras los medios de transporte de materiales son los más cortos posibles, debido a la distribución adecuada de los equipos.

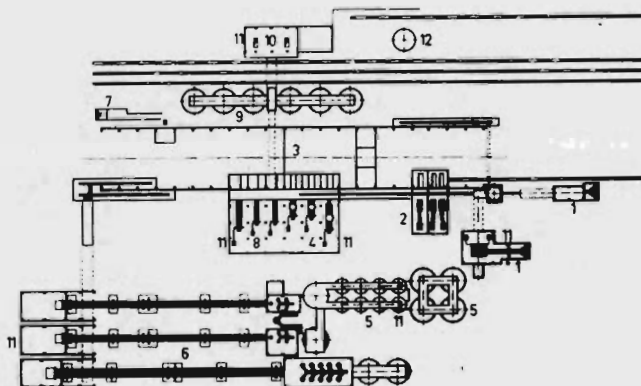


Figura 2.1 Distribución de una fábrica descentralizada

1. Quebradora de caliza
2. Instalación secadora de arcilla
3. Almacén
4. Molino de crudo
5. Silos de harina cruda
6. Hornos rotatorios
7. Quebradora de yeso
8. Molinos de cemento
9. Silos de cemento
10. Envase
11. Puestos de mando
12. Depósito de combustible

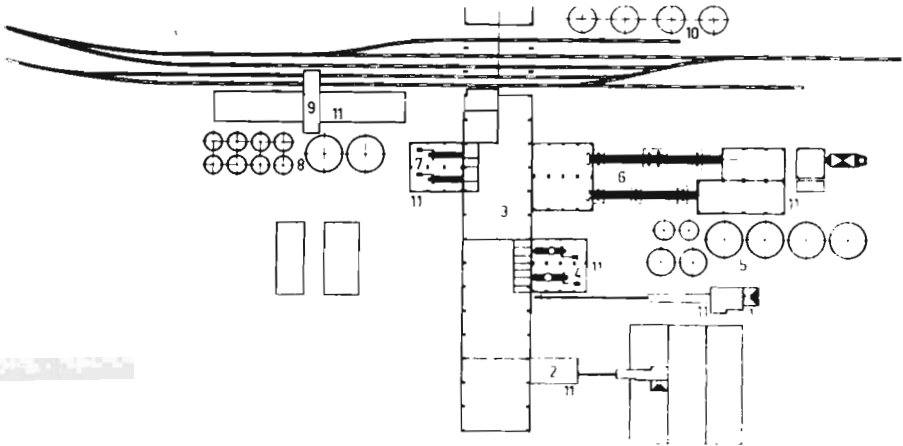


Figura 2.2 Distribución de una fábrica descentralizada

1. Quebradora de caliza
2. Instalación secadora de arcilla
3. Almacén
4. Molinos de crudo
5. Silos de harina cruda
6. Hornos rotatorios
7. Molinos de cemento
8. Silos de cemento
9. Envase
10. Depósitos de combustible
11. Puestos de mando

Los procedimientos de cocción no tienen influencia en la distribución de los equipos.

La distribución de la fábrica descentralizada del pasado.

El centro de la fábrica estaba formado por el almacén del material con su grúa puente con mordaza. Esta distribución de fábrica se caracterizaba por la localización de los puntos de carga y des - carga de materiales sólidos. Desde la trituración previa hasta la - terminación del producto, la grúa como medio de transporte era im--prescindible para conducir los materiales a todos los equipos, por lo tanto el paro de la grúa equivalía al paro del proceso. El alma--cén era el punto central tecnológico de donde partían todas las etapas del proceso. Por esta razón, necesariamente, se distribuía alrededor del almacén todo el equipo, y por razones de mando y servicio se agrupaban los molinos de crudo y cemento en un sólo lugar.

El horno rotatorio estaba colocado en paralelo al eje principal de la fábrica, (ver figura 2.1) o en ángulo recto, (ver figura-2.2.)

El desarrollo de nuevos procedimientos, equipos de control - modernos y nuevas técnicas de mando, proveyeron soluciones diferentes en cuanto a la distribución de equipos en el proyecto de nuevas fábricas. Con ésto el desarrollo de la "técnica del puesto de mando" fué posible, pasando del armario individual de distribución al puesto de mando central.



La técnica del armario de distribución.

Anteriormente se proyectaba el puesto de mando junto a el equipo, para que el operador pudiera pararlo o ponerlo en marcha en la misma instalación. Fué la técnica denominada de armario de distribución o del puesto de mando individual, practicada hasta fin de los años cincuenta, incluyendo interruptores, lámparas indicadoras de operación, paro, y de falla, instrumentos de medición, registradores, etc., que se situaron, según esta técnica de armario en el mismo lugar donde se encontraban los equipos que estos armarios controlaban. La distribución de la fábrica descentralizada se caracterizaba por los numerosos puestos de mando y control, en los correspondientes grupos de equipo, sin aliviar al hombre de su función de control que tenía que ejercer durante su servicio en cada uno de estos puestos. Esta técnica de armario de distribución fue la etapa previa de la técnica del puesto mando actual.

El concepto de fábrica actual.

El período actual comprendido desde el fin de los años cincuenta hasta nuestros días, será tratado aquí en forma panorámica. Desde esta fecha el concepto de fábrica del pasado (la agrupación-deequipo descentralizado), se ha transformado más y más, como ya se ha mencionado, por el desenvolvimiento de nuevos procedimientos de manufactura y el desarrollo de las técnicas de medición y regulación.

Nuevos procedimientos de manufactura de cemento.

Al fin de los años cincuenta el proceso de suspensión por gas en el precalentamiento de crudo, daba nuevo impulso a la técnica de fabricación de cemento, ante todo, después de haber resuelto el problema de despolvado de gases calientes de escape por medio de filtros electrostáticos.

Desde entonces el factor decisivo para la estructuración de la fábrica, ha sido el aprovechamiento de la temperatura de los gases de escape ( $350^{\circ}\text{C}$  aprox.), que hizo necesario el sistema combinado, es decir, el aprovechamiento de los gases calientes para el precalentamiento y el secado de las materias primas.

La figura 2.3 muestra el cambio que lleva consigo la nueva distribución de la fábrica. La centralización empieza alrededor del precalentador, con lo cual el proyectista responde al mismo tiempo a las exigencias del proceso y de las técnicas de mando, facilitando un control de mando central por medio de la distribución de fábrica concentrada.

El desarrollo en la técnica de medición y regulación y la técnica del puesto de mando central.

El desarrollo de las técnicas de medición, regulación y mando para la proyección de nuevas fábricas de cemento, ha avanzado entre tanto, desde los armarios de distribución o puestos de mando individuales en la fábrica descentralizada, debido a la colocación de más aparatos de indicación, medición, registro y mando, hasta la técnica del puesto de mando central. El proceso de desarrollo de la técnica del puesto de mando central, acelerado por

la centralización de la maquinaria y equipos, en torno al precalentador, condujo posteriormente a la automatización del proceso. El concepto actual de fábrica centralizada.

Cuando se inició la centralización de los puestos de mando (armarios de distribución), para controlar desde un punto central el desarrollo del proceso con los medios convencionales, e intervenir cuando se señalaban interrupciones, los movimientos de los materiales se hacían todavía por medio de la grúa puente con mordaza, que no pueden ser teledirigibles. Para lograr que estos movimientos de material fueran teledirigibles había que utilizar aparatos para amontonar y quitar materiales, los cuales hasta ese momento sólo se empleaban en otras ramas de la industria. Tales aparatos son: cargadora de ruedas de lecho combinados (figura 2.4) excavadora de cadena con cangilones de lecho combinado (figura 2.5) y carro de evacuación debajo de la tolva de hendidura (figura 2.6), entre otros; los cuales permiten una extracción de material continua, teledirigible y controlable, combinándose con una prehomogeneización del material.

En el proyecto de nuevas fábricas de cemento se tiene en cuenta estos conocimientos de causa, por lo cual, en la actualidad sólo existen dos tipos modernos de fábricas: sin o con aprovechamiento de gases de escape del horno.

La figura 2.7 muestra la distribución típica de una fábrica centralizada, con aprovechamiento de gases de escape. Especialmente llama la atención la solución que dió a la localización de alma

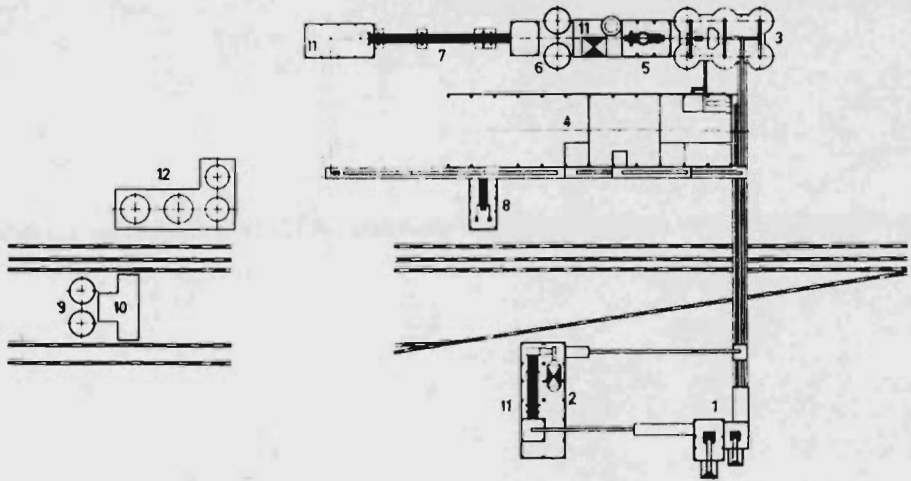


Figura 2.3 Distribución de una fábrica parcialmente centralizada con puestos de mando individuales.

- |                                    |                              |
|------------------------------------|------------------------------|
| 1. Quebradora de caliza            | 6. Silos de harina cruda     |
| 2. Instalación secadora de arcilla | 7. Horno rotatorio           |
| 3. Silos de material               | 8. Molino de cemento         |
| 4. Almacén                         | 9. Silos de cemento          |
| 5. Molino de crudo                 | 10. Envase                   |
|                                    | 11. Puestos de mando         |
|                                    | 12. Depósitos de combustible |

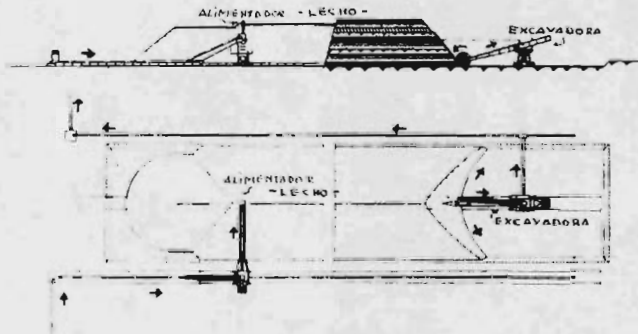


Figura 2.4 Instalación de apilamiento y lecho combinado con excavadora de rueda con cucharas.

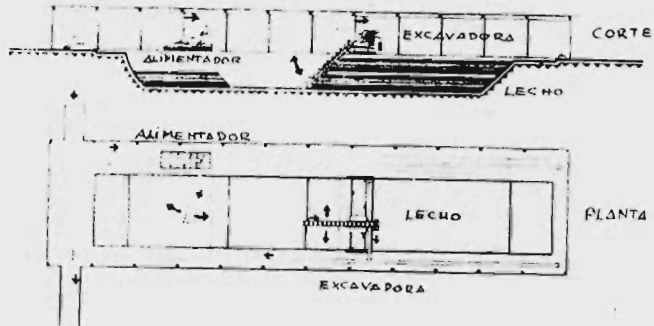


Figura 2.5 Instalación de amontonamiento y lecho combinado con excavadora de cadena con cangilones.

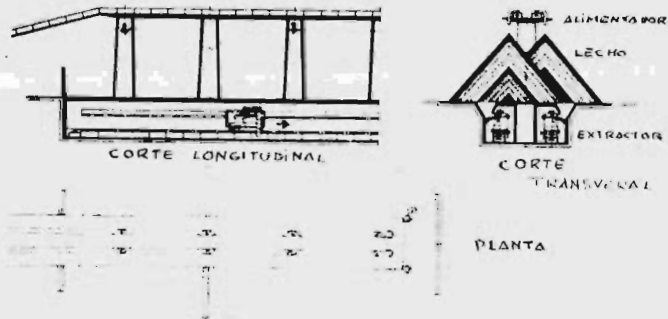


Figura 2.6 Instalación de apilamiento y lecho combinado con tolva de ranura y extracción subterránea

cén de materia prima, puesto que los movimientos de materiales en el almacén, la extracción de materiales y la dosificación al molino, son dirigidas desde una central propia. El puesto de mando central que se encuentra al lado de la plataforma del hornero, contiene un puesto de mando completo, incluyendo el control desde la alimentación del molino de crudo hasta los silos de cemento.

La figura 2.8 muestra la disposición de una fábrica centralizada sin aprovechamiento de los gases de escape del horno. Un almacén grande de caliza, después de la instalación de la quebradora primaria, es alimentado por bandas transportadoras y vaciado por medio de vibradores teledirigidos. Encima de los silos de material quebrado y de clinker, se encuentran las instalaciones de la quebradora secundaria, así como las bandas distribuidoras de material. Ahí llega también el clinker, desde el almacén, a través de un sistema propio de bandas transportadoras. El puesto de mando central se encuentra en un punto céntrico, entre las instalaciones de molienda y las de dosificación para los molinos de harina cruda y cemento, y la plataforma del horno. Desde aquí se puede llegar fácilmente a todos los puntos claves de la instalación. El precalentador y el dosificador del horno son controlados también desde aquí. El flujo total informativo de toda la instalación, desemboca aquí y es transformado en datos de mando (en caso de emplear un calculador de proceso), llegando directamente a los elementos de mando de los equipos. El laboratorio de análisis químicos puede instalarse aquí mismo.

Este concepto de fábrica actual muestra las siguientes ventajas:

- Abandono del servicio de la grúa mordaza, pasando a los aparatos de transporte continuo.
- El mando y control centralizados.

En la distribución de fábrica centralizada, los equipos -- principales están colocados en forma concéntrica alrededor del puesto de mando central y todas las instalaciones auxiliares y complementarias están repartidas ampliamente sobre el terreno de la fábrica.

Más ejemplos de esto se muestran en las instalaciones de las figuras 2.9, 10 y 11 que se realizaron con puestos de mando central. Las figuras 2.9 y 10 muestran la vista en corte de una instalación de capacidad de producción de 3,500 toneladas de cemento por día y la figura 2.11 una instalación de 2,500 ton/día. En ambos casos el crudo es prehomogeizado por medio de un amontonamiento adecuado mediante maquinaria extractora. Las tomas de muestras de la piedra quebrada antes del lecho combinado, permiten el control de la composición química antes y durante el amontonamiento. El computador tiene un programa propio para el análisis de las muestras de las piedras quebradas. En la instalación de este ejemplo de 3,500 ton/día, la dosificación antes del molino sirve sólo para el control de llenado óptimo del equipo de molturación. En la instalación según la figura 2.11, se han mantenido las tolvas de alimentación de crudo al molino multicelulares de la forma más usual,

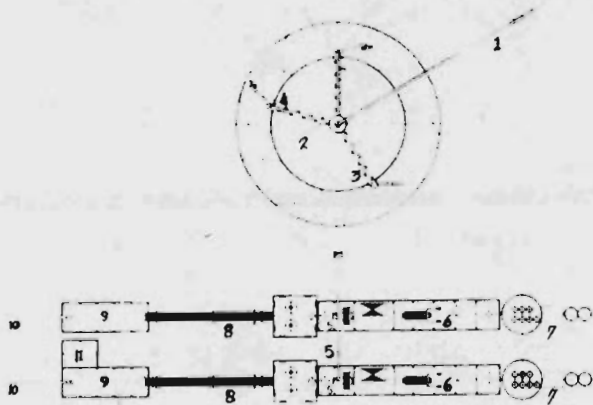


Figura 2.7 Distribución de una fábrica centralizada con aprovechamiento de gases de escape.

- |                                  |                                 |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 1. Desde la quebradora de caliza | 7. Silos de harina cruda        |
| 2. Lecho combinado circular      | 8. Hornos rotatorios            |
| 3. Descargador                   | 9. Enfriador de clinker         |
| 4. Alimentador                   | 10. Hacia el almacén de clinker |
| 5. Molinos de caída aérea        | 11. Puesto de mando central     |
| 6. Molienda fina                 |                                 |

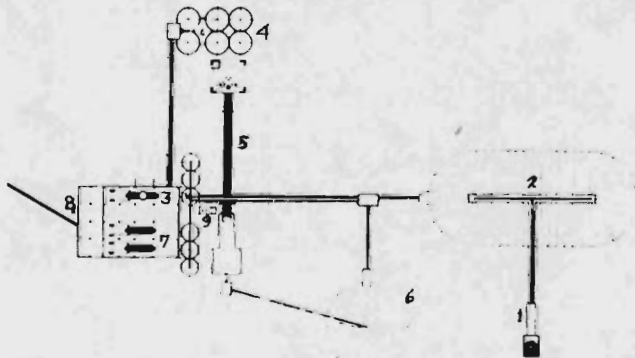


Figura 2.8 Distribución de una fábrica centralizada sin aprovechamiento de los gases de escape del horno.



1. Quebradora de caliza
2. Patio de prehomogeneización
3. Molino de harina cruda
4. Silos de harina cruda
5. Hornos rotatorios
6. Patio de clinker (almacén al aire libre)
7. Molinos de cemento
8. Hacia los silos de cemento
9. Puesto de mando central

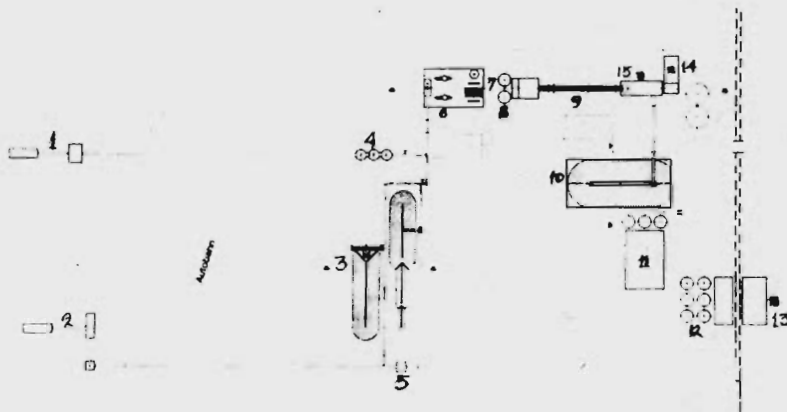


Figura 2.9 Distribución de una fábrica centralizada de 3500 Ton/día con sistema combinado y automatización de proceso. Planta

1. Quebradora de caliza
2. Quebradora de marga
3. Patio de prehomogeneización
4. Silos de materiales correctivos
5. Toma de muestras de material triturado
6. Molturación y secado en sistema combinado
7. Toma de muestras de harina cruda
8. Silos de harina cruda
9. Horno rotatorio
10. Patio de clinker
11. Molinos de cemento
12. Silos de cemento
13. Envase
14. Puesto de mando central
15. Enfriador de parrilla

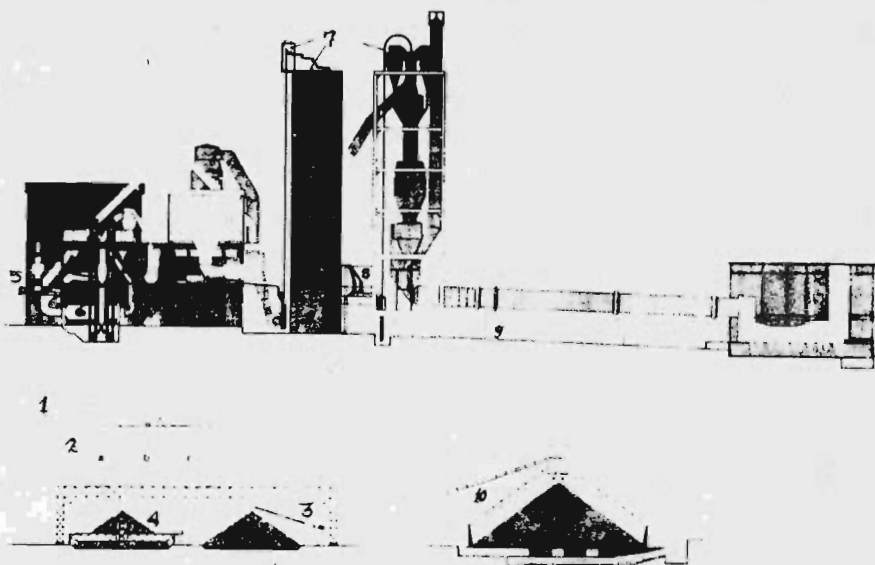


Figura 2.10 Secciones longitudinal y transversal de la fábrica de 3,500 Ton/dfa (fig. 2.9)

1. Transporte desde la quebradora de caliza
2. Silos para caliza (a y b) y para mineral de hierro (c)
3. Instalación de lecho combinado
4. Excavadora de rueda con cucharas
5. Dosificación de la mezcla de materia prima
6. Molinos de sistema combinado
7. Toma y transporte de muestras de harina cruda
8. Dosificación de harina cruda para el horno
9. Accionador del horno con dos motores de corriente continua
10. Transporte y almacenamiento de clinker



Figura 2.11 Distribución de una fábrica centralizada de 2,500 Ton/día con sistema combinado y automatización del proceso

1. Desde la quebradora de caliza
2. Patio de prehomogeneización del material triturado
3. Toma de muestras del material triturado
4. Molturación y secado en el sistema combinado
5. Toma de muestras de harina cruda
6. Silos de harina cruda
7. Horno rotatorio
8. Enfriador de parrilla para clínker con desempolvado por multiciclones
9. Almacén de clínker (patio)
10. Puestode mando central y cuarto del aparato analizador por rayos X y del computador.

y la dosificación por peso, está referida no sólo a la cantidad - necesaria para la molturación óptima, sino a la composición adecuada de la mezcla. Esta instalación permite el control sobre la composición del crudo, mientras que la anterior sólo se utiliza cuando la composición de la materia prima es poco variable y es la adecuada.

En ambos casos se realiza el mando y la regulación desde el edificio del puesto de mando central, situado a la altura de la - plataforma del hornero, equipado con un aparato analizador, un laboratorio y un cuarto de computador; así como las instalaciones - principales de un puesto de mando.

#### Los puestos de mando.

Los puestos de mando centrales e individuales.

Los puestos de mando individuales se utilizan con preferencia en aquellas ocasiones, donde no puede prescindirse de un enlace visual directo entre el personal de servicio y la instalación, - por ejemplo, en las instalaciones de trituración y en las de ensacado y carga a granel. Los puestos de mando individuales se utilizan además, en las fábricas de cemento de capacidad pequeña o en aquellos casos en que por motivos de economía se prescinde de la construcción de un edificio para un puesto de mando central.

Un puesto de mando debe destacarse por: su claridad y buena disposición, su construcción a base de módulos standard, su aptitud para aplicación, su facilidad de mantenimiento, su óptima adap

tación a la técnica del proceso y el equipo.

Conforme al estado actual de la técnica, se mandan, regulan y controlan las fábricas de cemento preferentemente desde un puesto de mando central.

Todos los valores de medición, se transmiten al puesto de mando central, con el fin de informar continuamente al personal de servicio de una manera óptima sobre el desarrollo del proceso. Aparte de las regulaciones automáticas de los valores determinantes del proceso, puede intervenir directamente de una manera manual en el mismo.

Dado el hecho de que ya no existe un enlace visual directo con las diversas partes de la instalación, hace falta una instalación de medición y de control, que se adapte convenientemente a esta particularidad. Por ejemplo, en el caso de trabajar con un puesto de mando central se controla la zona de sinterización (clinkerización), el enfriador, y los puntos eventualmente críticos de la planta mediante aparatos de televisión.

El puesto de mando central representa la primera fase para la automatización de una fábrica de cemento. Puede concebirse ya de antemano, de tal manera, que la conexión de la instalación de automatización resulte posible sin dificultad, para fechas posteriores.

Los puestos de mando centrales, deben cumplir con las siguientes funciones especiales: transmisión de todos los datos de

medición a un lugar central, sistema de control central, comunicación y análisis de los valores incorrectos, presentación de cuadros sinópticos de la totalidad de las instalaciones, base para la automatización del proceso.

De la técnica del puesto de mando central al proceso automático.

Con el desarrollo creciente de la técnica además de la necesidad de fabricar una constante calidad de cemento, y con el aprovechamiento máximo de la capacidad de la maquinaria con costos mínimos de energía y combustible, se presentaba la tarea de controlar mandar y regular a los nuevos procesos desde un punto central y con gastos mínimos de personal. Además se aspiraba a efectuar - que el control químico de la harina cruda fuera lo más contínuo posible antes del proceso de cocción (especialmente en hornos comprecalentador de ciclones), através de un mando correcto de dosificación de los componentes del molino, mediante análisis rápidos con aparatos modernos.

Primero se centralizaron los puestos de mando como ya hemos mencionado, al mismo tiempo se desarrollaron aparatos de medición y regulación más modernos para mejorar el equipo de los puestos de mando central, el aparato analizador RFA llegó al mercado y se emplearon los primeros calculadores de proceso, ("on line" o en línea).

Con estos aparatos, ya se puede hoy mantener en funcionamiento automático a los distintos grupos de equipo, libre de interrupciones, basándose en regulaciones digitales directas. Por lo tanto

se puede ver, que la regulación digital programada de grandes secciones de una planta, es la fase final en la técnica del puesto de mando central.

El desarrollo de la técnica de automatización del proporcionamiento de materias primas en la industria del cemento. <sup>2</sup>

Una vez centralizada la distribución de equipos de la fábrica de cemento y contando con un puesto de mando central, se simplificó el problema del proporcionamiento correcto de la materia prima.

Como ya hemos dicho, para la producción de cemento se requiere materia prima que contenga una cierta cantidad de cada uno de los elementos principales constitutivos del cemento (Ca, Si, Fe y Al). Estos a su vez están contenidos en los componentes de la materia prima en diversas proporciones.

Anteriormente el cemento era analizado químicamente, con el fin de comprobar su calidad y llevar un record estadístico de la producción. Cualquier error en la proporción de los componentes de la materia prima era detectado demasiado tarde y el material producido tenía que ser desechado. En algunos casos las pérdidas por esta causa no eran considerables ya que se mezclaba el producto defectuoso con material en buen estado.

En la actualidad, las producciones de cemento son de mucho -

2: Fuente: Comunicación personal.

mayor escala (por ejemplo de 4,000 ton/día), y dada la magnitud de estas producciones y la demanda de una mejor calidad del producto, se efectúa un mayor control sobre la calidad. Siendo el consumo de crudo 1.6 veces en peso mayor en relación a la producción de cemento; tal consumo de materia prima requiere de un riguroso análisis-químico y cálculo de proporcionamiento. Esto a la vez es necesario para obtener un proceso continuo y optimizar la producción en condiciones de estabilidad. Siendo un requisito indispensable que exista uniformidad en la composición y cantidad de las materias primas es necesario corregir eventualmente la dosificación de cada una de éstas. Con este fin se ha optado por realizar un muestreo, a diferentes intervalos de tiempo de la materia prima y del material crudo que se obtiene de los molinos para analizarlo y con base en los resultados obtenidos efectuar un nuevo cálculo de corrección del - proporcionamiento. Las muestras de la materia prima triturada no son suficientemente representativas por lo que en los últimos años se ha preferido analizar tan sólo a las muestras de harina cruda, que son mucho más representativas, y con este dato efectuar la corrección del proporcionamiento.

El crudo así obtenido, es pasado a los silos de homogeneización en donde debe obtenerse una mezcla homogénea y uniforme del material crudo.

Cuando la corrección del proporcionamiento se efectuaba manualmente, se producían una serie de errores y fallas causados por retrasos o errores de proporcionamiento, ya sean debidos a análisis químicos incorrectos, errores de cálculo, etc., que en suma se



deben a lo que podemos llamar el "error humano".

Este error humano es favorecido por diversos factores de la conducta; la falta de responsabilidad, el ausentismo, los accidentes, etc.

El error humano origina un riesgo invaluable, que es causa de contratiempos de todo género, que pueden consistir, por ejemplo en la sobre-alimentación de equipos de transporte, atascamiento de quebradoras o molinos, desbordamiento de silos, sobrecarga en hornos, etc., lo cual conduce a el decaimiento de la economía de la producción.

La solución de este problema no fué inmediata sino que se fue substituyendo paulatinamente la intervención manual del hombre en cada una de las etapas del proceso de la dosificación de las materias primas, hasta que al fin se llegó a la solución.

Primero se comprobó que el muestreo manual era poco representativo y fué sustituido éste por el muestreo automático, de igual manera, se substituyeron los métodos de análisis manuales (húmedos) por métodos de análisis instrumentales, sin embargo la falta de uniformidades la composición del material crudo persistía. Se pensó que el problema quizá se debía a la mala interpretación de los datos, por lo cual el uso de la computadora para la interpretación uniforme y correcta de los datos se hizo inminente.

La instalación de todos estos equipos automáticos fué sólo una solución parcial del problema.

tanto el transporte de muestra como la operación de las básculas dosificaciones eran demasiado lentos e inconstantes; entonces se instalaron equipos de transporte de muestra y dosificadores de materias primas automáticos. Quedando así totalmente automatizado el sistema de regulación de materias primas.

De esta manera se ha podido aumentar la frecuencia de muestreo de una a diez muestras por hora. Esta frecuencia tan alta de muestreo no es posible que sea llevada a cabo por hombre alguno ni por un grupo de ellos. Además al incrementarse la frecuencia de muestreo disminuye la magnitud de la medida correctiva, con el consecuente resultado de una mayor uniformidad y continuidad en el suministro de materias primas, asegurando así una mayor economía y estabilidad de operación.

### C A P I T U L O I I I

#### MUESTREO Y MUESTREADORES

Teoría de muestreo y su aplicación en la industria  
del cemento

Muestreadores automáticos

## C A P I T U L O   I I I

### MUESTREO Y MUESTREADORES.

#### Teoría de muestreo y su aplicación en la industria del cemento.<sup>1</sup>

Si la composición de la materia prima, un intermedio o de un producto final, tiene que ser examinada, se presenta el problema de como obtener las muestras. Este es el primer paso del estudio del proceso de automatización del proporcionamiento de materias primas.

¿Cómo, de dónde y cuánto material debe ser extraído para permitir una caracterización objetiva de el material a partir de las muestras y de su análisis?. Con la ayuda de la teoría de muestreo y de la experiencia adquirida a través de los últimos años en la industria es posible dar respuesta a esta pregunta. En la primera parte de este capítulo trataremos el muestreo desde un punto de vista más o menos teórico y en la segunda parte trataremos algunos ejemplos de muestreadores y sus campos de aplicación.

#### Teoría de muestreo.

Si las propiedades de un material son determinadas a partir del análisis de una pequeña muestra extraída arbitrariamente, éstas no son necesariamente idénticas a aquellas de todo el material en conjunto, porque cada muestra sólo es capaz de reproducir las propiedades examinadas dentro de ciertos límites.

1. Fuente: Apuntes Personales de técnicos especialistas

El valor de los resultados de una investigación, referido a la cantidad total del material, depende de la confiabilidad estadística de la muestra y a su vez de la cantidad de material tomada para el muestreo.

El exámen de materiales sólo sirve para un propósito si las muestras en que se basan las pruebas representan un promedio verdadero de las propiedades de la cantidad total de el material que es examinado. Muy frecuentemente el valor de la medida de una propiedad física o química de un material es menos dependiente de la precisión de la prueba que del grado en que las muestras son representativas de las propiedades de el total del material examinado.

Si, por excepción, se trata con un material homogéneo, una sólo muestra en la mayoría de los casos será suficiente para llenar los requerimientos anteriores.

Cuando, por otra parte, se muestrea un material heterogéneo, es más importante asegurarse de que las muestras sean representativas de la totalidad. La determinación del tamaño de muestra involucra dos distintos aspectos, uno matemático-estadístico y otro técnico.

Las matemáticas estadísticas proveen los estatutos referentes al tamaño, número y frecuencia de las muestras.

Relaciones estadísticas básicas.

Cuando se hace un muestreo, es con el fin de determinar la magnitud de la medida de alguna propiedad del material en su totalidad, y se debe asegurar la representatividad de cada una de un -

número determinado de muestras. Para caracterizar en detalle a cada muestra se acostumbra representar en forma tabular las características: la medida de la propiedad de la muestra, la frecuencia, la frecuencia relativa, la frecuencia acumulada y la frecuencia relativa acumulada.

En la primera columna se anotan los valores de la propiedad medida de cada una de las muestras; en la segunda se anotan la frecuencia, que es el número de veces que se repite el valor de la propiedad en el total de medidas hechas; en la tercera columna se anota la frecuencia relativa correspondiente, que es la relación de la frecuencia de un valor de la propiedad a el total de las medidas hechas, y que es igual a la suma de las frecuencias; en la cuarta columna se anota la frecuencia acumulada que es la suma parcial sucesiva de las frecuencias, y por último, en la quinta columna, se anotan las frecuencias relativas acumuladas que son las sumas parciales sucesivas de las frecuencias relativas y cuyo valor final es igual a la unidad.

La frecuencia relativa acumulada, también llamada función de distribución o función de frecuencia de la muestra, caracteriza a la muestra. De esta función podemos calcular ciertas propiedades del muestreo, tales como valores promedio y dispersión de valores.

Primero consideraremos las dos más importantes de estas propiedades, que son llamadas la media y la varianza. La media es una medida de tendencia central (promedio de los valores medidos en las muestras), y la varianza es una medida de dispersión (como también lo es la raíz cuadrada de la varianza, llamada desviación-

standard). Aquí no trataremos las otras medidas de tendencia central y dispersión.

La media, la varianza y la desviación standard\* se calculan según las siguientes expresiones:

Media :

$$\bar{x} = 1/n \sum_{i=1}^n x_i$$

Varianza:

$$s^2 = 1/n-1 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Desviación standard:  $s = \sqrt{s^2}$

Y refiriéndonos al caso especial en el que el peso de muestra es también una variable tendremos:

Media:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i \cdot g_i)}{\sum_{i=1}^n (g_i)}$$

Varianza:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot g_i}{(n-1) \cdot \bar{g}}$$

\*Algunos conceptos estadísticos importantes que se utilizarán en este capítulo, están definidos en el tema suplementario I.

Siendo:  $n$  = número de muestras.  
 $g_i$  = peso de cada muestra.  
 $\bar{g}$  = peso promedio de las muestras.  
 $x_i$  = valor de la propiedad en cada muestra.

Cálculo del tamaño requerido de muestra.

Una medida de la heterogeneidad en la práctica común es usar la desviación standard. La magnitud probable de la desviación de la media (desviación standard) puede ser obtenida a partir de una investigación parcial del valor medio total.

Si en una investigación, el mismo número de muestras es tomado cada vez, el valor de la desviación standard disminuye al incrementarse el peso de cada una de las muestras. Esto es, la desviación standard varía inversamente a la raíz cuadrada del peso de las muestras.

Si la magnitud promedio de una propiedad de un material va a ser determinada, primero es necesario calcular la desviación standard en una serie de pruebas. El siguiente ejemplo ilustra como se hace esto.

#### Ejemplo 3.1

Para determinar la finura del cemento producido por una planta, se tomaron muestras de cemento cada dos horas de una banda transportadora a los silos de cemento. En cada caso la muestra pesó 500g aproximadamente.

Para encontrar si esta cantidad de muestra era suficiente para obtener una precisión de  $\pm 50$  Blaine, ( el Blaine es una unidad de me



dida de tamaño de partícula utilizada en la industria del cemento, ver tema sup.II), las siguientes pruebas fueron hechas:

Una muestra de aproximadamente 16Kg fué primero dividida en dos, cada una de estas mitades fueron nuevamente divididas en dos, y así sucesivamente hasta que se obtuvieron 16 partes, cada una de aproximadamente 1Kg. Con ayuda de estas muestras la medida del Blaine fué determinada. Midiendo el valor del Blaine 10 veces en una muestra, se vió que el tiempo tomado para la medición estaba entre  $\pm 1/2$  segundo, con un valor efectivo de Blaine de 3,500 , esto hace una diferencia de  $\pm 20$  Blaine, (incluyendo en esta suposición el error de determinación de la gravedad específica). La siguiente tabla muestra las 10 medidas:

Tabla 3.1

Valor de Blaine	$x-\bar{x}$	$(x-\bar{x})^2$
3,500	0	0
3,480	20	400
3,510	10	100
3,520	20	400
3,520	20	400
3,490	10	100
3,480	20	400
3,500	0	0
3,500	0	0
3,510	10	100

---

$$\bar{x} = 3,500$$
$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = 222$$

La desviación standard en base a un kilogramo de muestra - de una medida individual en esa serie es:

$$S_M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot g_i}{n-1}}$$

Que en nuestro ejemplo es aproximadamente:  $S_M = 15$  Blaine

Para determinar la desviación standard ( también llamada - error probable) en una serie de investigaciones subsecuentes, se - adopta el mismo procedimiento. Se repitió el experimento con  $n=10$ -muestras idénticas, de 500g cada una. En cada muestra se midió la - finura del material, la siguiente tabla muestra las lecturas obtenidas:

Tabla 3.2

Valor de Blaine	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
3,650	140	19,600
3,550	40	1,600
3,400	110	12,100
3,350	160	25,600
3,580	70	4,900
3,570	60	3,600
3,420	90	8,100
3,620	110	12,100

Valor de Blaine	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
3,510	0	0
3,450	60	3,600

---

$\bar{x} = 3,510$                        $S^2 = 10,133$

La desviación standard en base a un kilogramo de muestra para una medida individual en esa serie es:

$$S_t = 71 \text{ Blaine}$$

El error debido al muestreo y al método de medida se calcula por la fórmula:

$$S_p = \sqrt{S_t^2 + S^2 M}$$

Que en nuestro caso es:  $S_p = 72.6$  Blaine.

Dependiendo de la precisión esperada del resultado, este error puede ser reducido incrementando el tamaño de la muestra. En general el error probable se puede conservar tan pequeño como se desee.

De las series de medidas llevadas a cabo, el tamaño de la muestra necesaria para obtener la precisión especificada puede ser ahora determinado por la fórmula:

$$g = \frac{S_p^2 \cdot K^2}{f^2}$$

Donde:

$g$  = peso de muestra requerido

$S_p$  = desviación standard para un kilogramo de muestra

$f$  = precisión especificada

$k$  = coeficiente de probabilidad.

Suponiendo que las muestras se distribuyen normalmente, el coeficiente de probabilidad se determina según el grado de confianza o grado de probabilidad. El grado de probabilidad está definido por el área bajo la curva normal entre ciertos límites. De acuerdo a este grado de probabilidad se preve que un cierto porcentaje de las muestras no rebasa dichos límites determinados por el valor de  $\mu + k\sigma$ . Entonces:

Grado de confianza :	+ K	
		—
68 %	:	+ 1 $\sigma$
95 %	:	+ 2 $\sigma$
		—
99.9%	:	+ 3 $\sigma$
		—

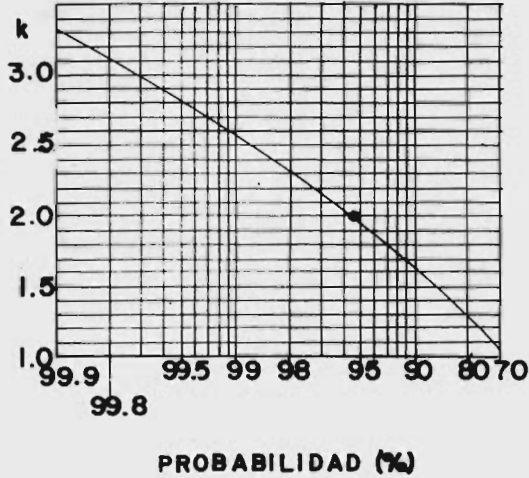


El peso de muestra requerido para nuestro ejemplo, con desviación standard de 2%, error probable deseado o precisión de 1.5% y coeficiente probabilidad de 2 o sea un grado de confianza de 95%, es de  $g = 7.7\text{Kg}$ .

El mismo resultado se obtiene si se usa el nomograma de la figura 3.1, con los valores correspondientes expresados en por ciento.

Las fórmulas anteriores, para el cálculo de la desviación standard y de el peso requerido de muestra, se emplean generalmente para muestras sin correlación. La correlación significa que las partículas vecinas en la corriente de un material, por ejemplo, son de origen común, tienen en promedio propiedades menos diferentes que -

COEFICIENTE  
DE  
PROBABILIDAD.



DESVIACION  
STANDARD  
(s)

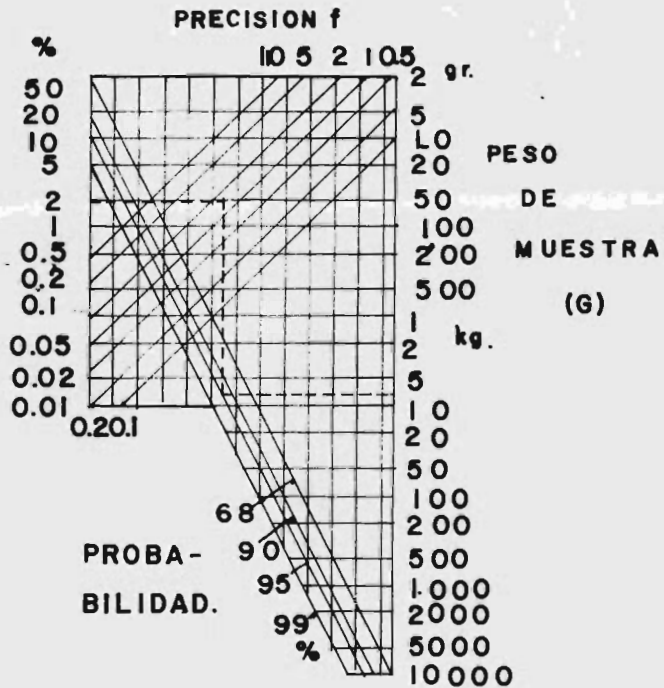


figura: 3.1

que otras partículas de orígenes remotos. La correlación aparece - por ejemplo si el material viene de una sólo cantera, aún consisten te en diferentes estratos o partes de material de concentraciones - diferentes.

Para el caso de muestras con correlación ,las fórmulas se mo difican ligeramente, y son las siguientes:

$$g = \frac{s'^2 \cdot k^2}{f^2}$$

$$s'^2 = \frac{g_i (x_i - x_{i+1})^2}{2 (n-1)} \quad (\text{base 1Kg de muestra.})$$

Influencia del tamaño de grano en el tamaño de muestra.

El tamaño de grano ejerce una influencia decisiva en el ta maño de muestra requerido. Por ejemplo, varias muestras fueron toma das de una corriente de material consistente de caliza y marga. En- este ejemplo (3.2) se tomaron tres muestras parciales, con diferen tes tamaños de grano máximo. Después se analizó el contenido de CaO y los datos se trataron de la misma manera que en el ejemplo 3.1. - Para los tres tamaños de grano se obtuvieron los siguientes datos:

Tabla 3.3

Tamaño máximo de grano. mm	Peso de muestra g	Peso requerido de muestra. Kg
4.7	340	50
1.2	12	1.8
0.6	2	0.33

La influencia del tamaño de grano puede ser expresada aproximadamente por la siguiente fórmula empírica:

$$g = h \cdot D^n$$

en donde:

$g$  = peso de muestra (Kg)

$D$  = diámetro de los granos más grandes (mm)

$h, n$  = son constantes para ser determinadas.

Con la ayuda de estas tres medidas las constantes pueden ser determinadas, obteniéndose:

$$h = 1.155$$

$$n = 2.435$$

$$g = 1.155 \times D^{2.435}$$

Así podemos obtener para otros tamaños de grano los correspondientes tamaños de muestra.

Tabla 3.4

Tamaño máximo de grano (mm)	Peso requerido de muestra (kg)
25.4	3,043
12.7	562
6.4	102
4.7	48
1.2	1.8
0.6	0.33

En vista de la naturaleza empírica de esta ecuación, los valores obtenidos son sólo aproximados, pero muestran claramente la influencia del tamaño de grano sobre el tamaño de muestra y nos permite darnos una idea de la magnitud de las muestras que deben ser extraídas.

Desafortunadamente el rango de validez de las constantes de terminadas de esta manera está restringido a cada caso en particular. Para otros materiales y condiciones éstas deben ser determinadas de la misma manera.

Si el tamaño máximo de grano de un material original es muy grande, éste debe ser quebrado hasta una cierta fracción para reducir su tamaño, obteniéndose así un menor tamaño de muestra requerido.

Frecuencia de muestreo.

La frecuencia de muestreo debe ser tal que las fluctuaciones de las propiedades del material estén comprendidas representativamente. En este caso se entiende por frecuencia el número de muestras tomadas en una unidad de tiempo. Las variaciones de las propiedades del material pueden tomar valores mayores o menores al valor de la media  $\mu$ . Cuando se mide alguna propiedad de algún material en el transcurso de un intervalo de tiempo, se observa que los valores medidos oscilan entre valores superiores e inferiores al valor de la media, describiéndose ciclos completos. El tiempo en que un ciclo completo es descrito se denomina período. Estos períodos pueden ser de diferente duración, después de varios ciclos de medidas experimentales se determina un valor promedio del período. Como regla general se toman tres muestras en cada período, quedando así definido el número de muestras que deben tomarse por unidad de tiempo, ver figuras 3.2. y 3.3.



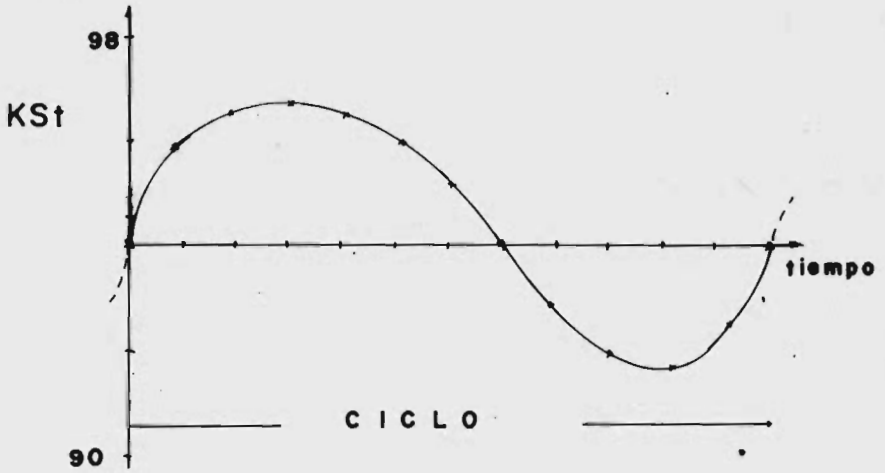


figura: 3.2

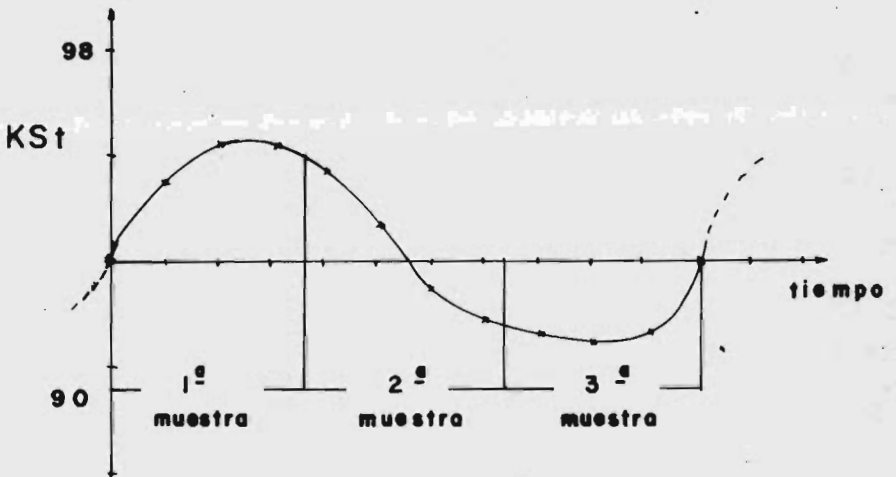


figura: 3.3

### Precisión de muestreo.

La precisión total del muestreo puede ser evaluada a partir de tres diferentes fuentes de error:

- El error causado por la cantidad limitada de muestra y la correlación (  $s_g$  ó  $f$  ).
- El error causado por la preparación de la muestra (  $S_p$  ).
- El error en el análisis de la muestra (  $S_A$  ).

Por lo tanto el error total viene dado por:

$$S_{tot} = (f^2 + S_A^2 + S_A^2)^{1/2}$$

### Muestreadores automáticos.<sup>2</sup>

#### Aspectos físicos del material de las muestras.

Algunas características deben ser tomadas en cuenta para el muestreo:

- Estado físico, tal como sólido, líquido, gases o mezclas de los anteriores.
- La distribución del material; sea homogéneo, o de composición variable ( con el tiempo o lugar ).
- Forma y tamaño en sólidos.

Durante el muestreo deben tomarse en cuenta estas fuentes de variación, ya que pueden llegar a producir análisis variables.

Comparación de procedimientos de muestreo: automático y manual.

Antiguamente el hombre tomaba las muestras de material manualmente introduciendo un recipiente de muestreo en un depósito o en una corriente de material. La cantidad de muestra y la frecuencia de muestreo eran insuficientes, además de que la representatividad

2. Los textos y dibujos de esta sección están basados en el artículo de: MAIER P., Automatic samplers PCA, Aubereitungstechnik,

dad de la muestra era deficiente, ya que se tomaba una muestra de una pequeña parte de la sección transversal del depósito o de la sección de flujo de una corriente de material.

En la actualidad se instalan dispositivos de muestreo que toman muestras más representativas y con mayor frecuencia. Estos depósitos toman muestras en varios puntos a la vez de los depósitos de material, y cuando se muestrean corrientes de material, toman muestras de la mayor parte de la sección de flujo.

La ventaja de un muestreador automático sobre el muestreo manual, es que no es afectado por ninguna influencia atribuible a la negligencia o ineficiencia del hombre. Un muestreador automático en la mayoría de los casos puede ser capaz de extraer muestras más frecuentemente; esto tiene la ventaja de que la calidad de un material puede ser examinada más frecuentemente. Una desventaja del muestreador automático es que puede proveer muestras con trazas de materiales remanentes de muestras anteriores.

El aspecto económico de uno u otro método de muestreo puede variar dependiendo del diseño involucrado.

Si bien, el mantenimiento (que frecuentemente es mínimo) y el costo de un muestreador automático son caros, la utilidad de tal aparato está bien pagada dada su eficiencia.

#### Requerimientos que debe cubrir un muestreador automático.

Es esencial que un muestreador automático cubra los siguientes requerimientos, para obtener una muestra representativa:

-Durante el proceso de muestreo el flujo total de material debe estar disponible para el muestreador. Es erróneo desviar parte del flujo todo el tiempo o parte de él, para obtener una muestra. Los

componentes físicos individuales del material son raramente uniformemente distribuidos sobre la sección transversal del flujo de material.

-Para obtener proporciones uniformes sobre el total de la sección transversal del flujo, el muestreador debe viajar a través del material a velocidad uniforme. La velocidad del muestreador debe ser proporcional al tamaño máximo de grano:

$$v = 10 + 0.2 D$$

en donde:

v = velocidad de muestreador (cm/seg)

D = diámetro máximo de grano (mm).

-El peso de la muestra obtenida debe ser proporcional a la magnitud del flujo másico de material.

-Una vez que el material está en el muestreador no debe ser permitido que salga de su recipiente durante el proceso de muestreo.

-La abertura en el muestreador debe ser suficientemente amplia; como regla general la amplitud de la abertura debe ser de 3 o 4 veces el diámetro máximo de grano en el material. La abertura en el muestreador debe ser perpendicular a la dirección de flujo de material. El tamaño de la abertura puede determinarse según la fórmula empírica:

$$b = 0.5 + 0.3 D$$

en donde:

b = ancho de la abertura en centímetros.

D = diámetro de grano máximo milímetros

#### Muestreadores de lodos:

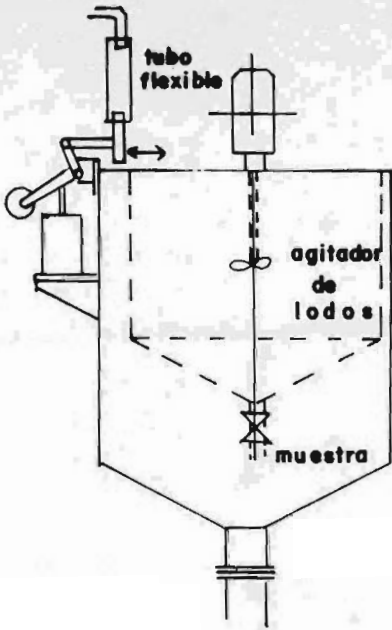
Como hemos dicho anteriormente, en el primer capítulo, existen varios procesos para la elaboración del cemento, uno de ellos es el proceso por vía húmeda en el cual se denomina lodo al material crudo húmedo, puesto que contiene una cantidad de agua determinada.

La mayoría de los muestreadores de lodos que son usados en la industria del cemento han sido fabricados en las mismas plantas en donde se usan. Los muestreadores de lodos más usados en la industria del cemento son los siguientes:

-El muestreador de la figura 3.4, es un muestreador prototipo. Su principio de funcionamiento se basa en la desviación de la corriente de lodo hacia el recipiente de muestreo por un corto tiempo. El lodo que sale de los molinos es bombeado a través de un tubo de gran diámetro hacia los silos. Un ramal de menor diámetro permite el paso de lodo hacia el muestreador y normalmente es descargado a través de un tubo flexible hacia el depósito de lodos y retornando a la succión de la bomba. Por medio de una señal eléctrica proporcionada por un reloj electrónico, el tubo flexible es movido por un accionador para descargar en <sup>el</sup> recipiente de muestra, ahí permanece durante un cierto tiempo y después es regresado a su posición normal.

El recipiente de muestra es agitado continuamente. Cuando la muestra de laboratorio es tomada, se abre una válvula en el recipiente, la cual se cierra automáticamente después de un cierto tiempo.

-El muestreador de la figura 3.5, está basado en el mismo principio que el anterior. El recipiente de muestra tiene fondo cónico y es alimentado intermitentemente por el tubo flexible. La cantidad de lodo dentro del recipiente de muestra es controlada por medio de



MATERIAL

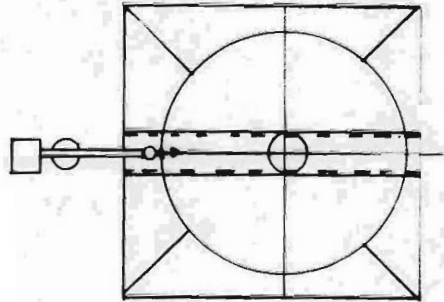
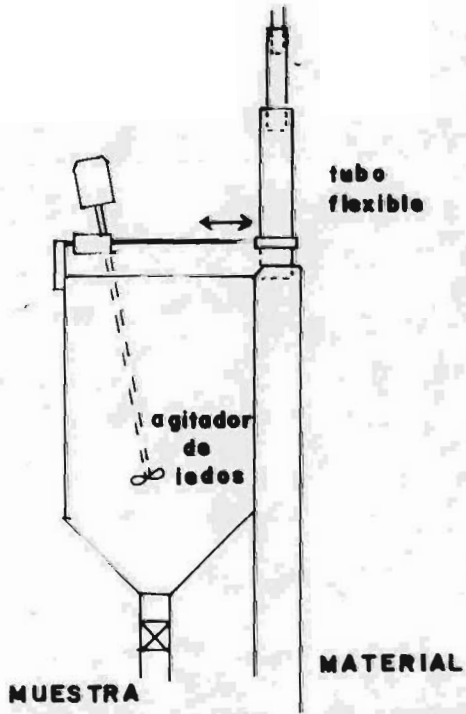


figura: 3.4

figura: 3.5



MATERIAL

dos relojes. El periodo de flujo de lodo hacia el tanque es menor a un minuto y las muestras son tomadas a intervalos mayores a diez minutos. Este tipo de muestreadores presentan el inconveniente de que el tubo flexible se obstruye constantemente y tiene que ser limpiado, también el tanque de lodos tiene que ser limpiado por lo menos una vez al día para remover el lodo incrustado en las paredes y el fondo. El recipiente de muestra es agitado mecánicamente al igual que en el caso anterior. Las muestras tomadas son más representativas que las que se obtienen con el muestreador anterior.

- En la figura 3.6 se presenta un muestreador de succión.

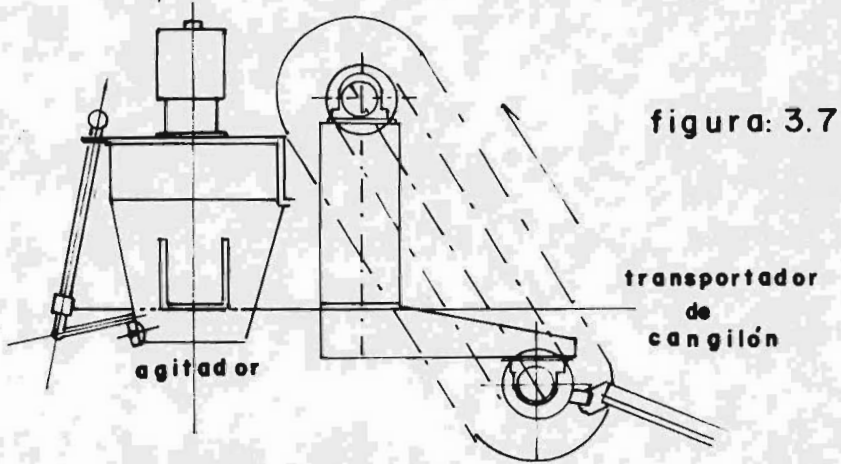
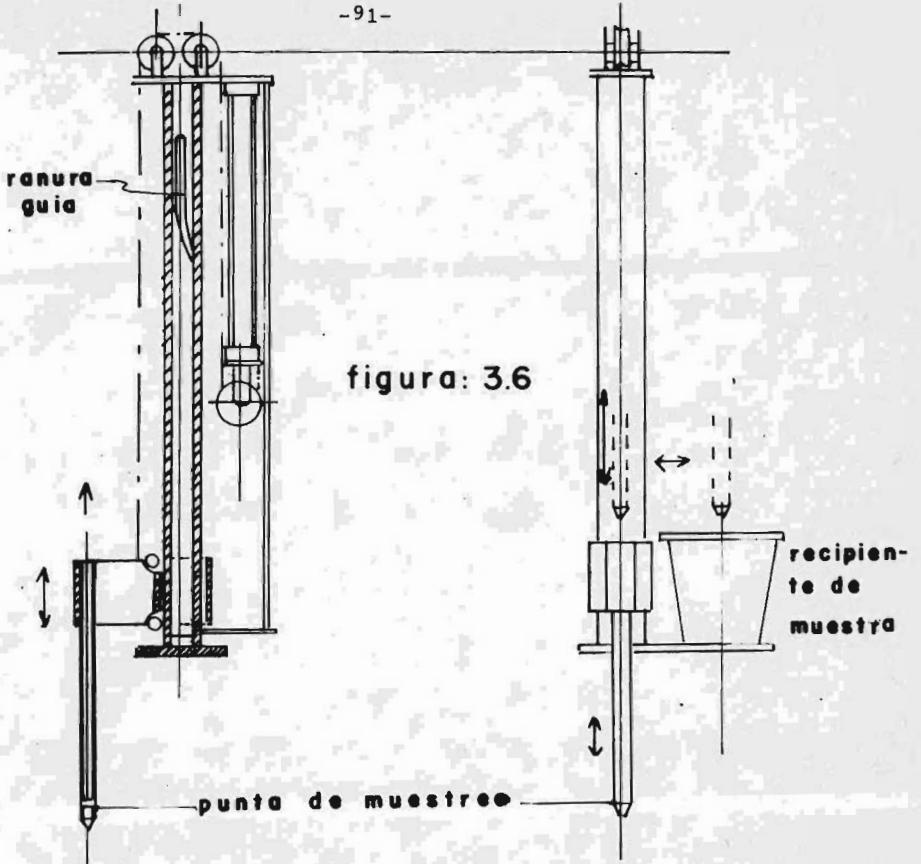
En este aparato la punta de prueba es introducida dentro del lodo para tomar la muestra. Luego es elevada y girada hasta  $90^{\circ}$  por medio de la ranura guía, para situarse sobre el recipiente de muestreo donde finalmente descarga. La representatividad de las muestras así obtenidas es relativamente mejor que la de las muestras tomadas por los dos muestreadores anteriores.

-En el muestreador de la figura 3.7, se utiliza un pequeño elevador de cangilones, con un sólo cangilón.

La muestra es tomada de la corriente de lodo final que sale del tamíz de lodos. La muestra es depositada en un recipiente agitado donde es tomada a intervalos de tiempo fijos, por medio de la abertura de la válvula, cerca del fondo del recipiente.

Los primeros dos muestreadores aquí descritos han demostrado ser los sistemas más simples para el muestreo de lodos.

-En la figura 3.8 se muestra el mejor y más elaborado sistema de muestreo de lodos. Este consiste principalmente en un colector de muestra móvil. Una pequeña porción del flujo de lodo es captada por





el colector al moverse éste, recorriendo la sección transversal de flujo. Este tipo de muestreador se instala en la corriente principal de flujo.

Muestreadores de polvos, para crudo, cemento, etc.

El principal sistema de muestreo usado para polvos, es el de tipo " tornillo sin-fin" en donde una pequeña porción de la corriente de material es cortada por un tubo ranurado y empujada dentro del tubo por un tornillo.

-El muestreador de tipo "tornillo sin-fin" mostrado en la figura 3.9, ha sido utilizado en varias fábricas de donde se ha reportado su buena reproducibilidad, por lo que es recomendable instalarlo en corrientes de polvos. Este muestreador debe instalarse perpendicularmente a la dirección de flujo, para producir muestras representativas.

-En la figura 3.10 se muestra otro sistema también basado en el uso del tornillo sin-fin. En este caso la muestra es tomada de un transportador corto de tornillo entre un elevador de cangilones y una banda transportadora. Para evitar una sobre-alimentación y atascamiento de el tornillo sin-fin que provee la muestra, se han hecho dos perforaciones al principio del tornillo para verter el exceso de material hacia la banda transportadora.

-El mejor tipo de muestreador de tornillo puede ser el de la figura 3.11. el cual corta la corriente completamente mientras muestrea, y es el único que puede considerarse que toma muestras representativas, de todos los otros muestreadores de este tipo, los cuales son estacionarios y sólo toman una pequeña porción de la sección transversal -

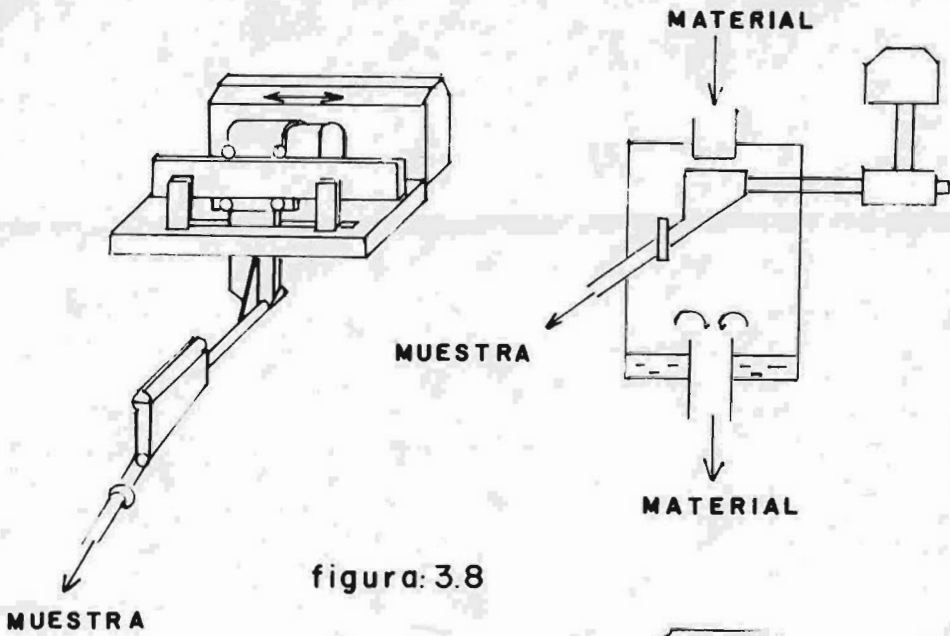


figura: 3.8

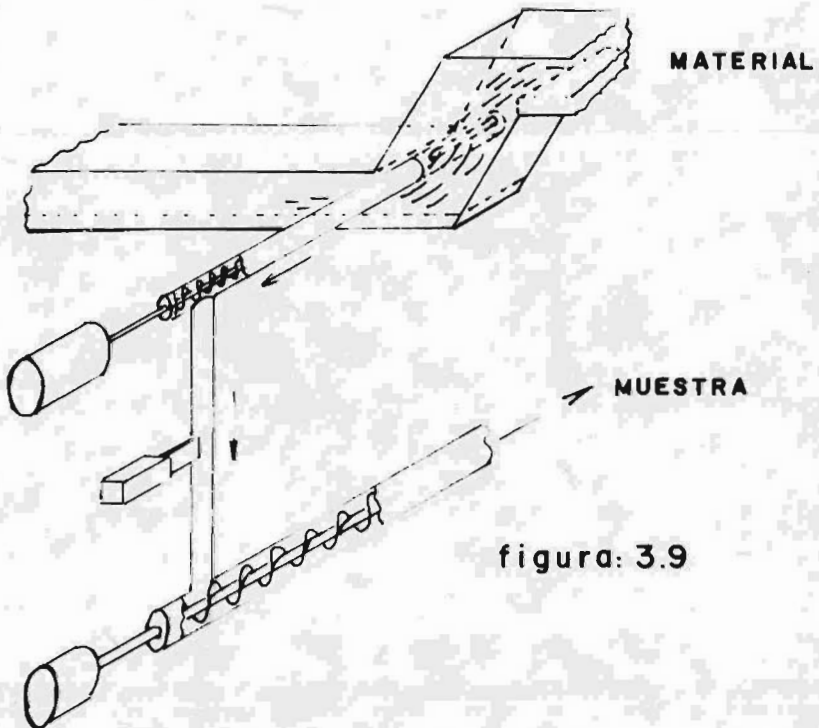


figura: 3.9

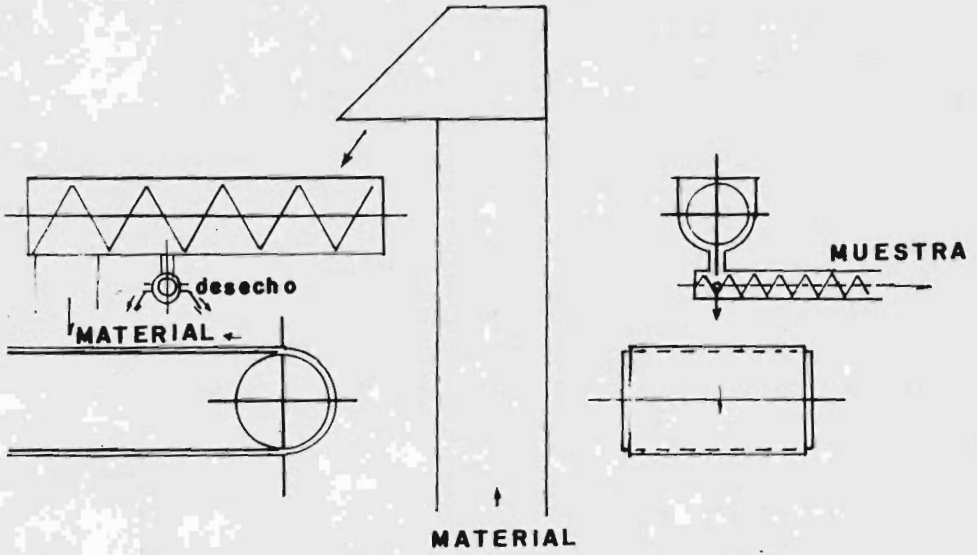


figura: 3-10

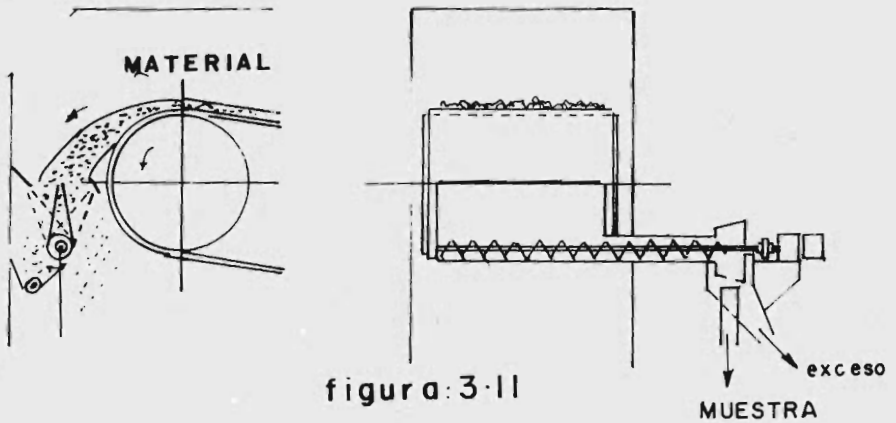


figura: 3-11

de la corriente de material.

El muestreador de la figura 3.11 consiste de una compuerta paralela al eje rotatorio de la banda y un tornillo sin-fin. La muestra tomada por el tornillo es arrojada de nuevo a un tambor rotatorio con ranuras. Cada tiempo determinado la compuerta del muestreador se mueve aproximadamente  $60^{\circ}$  cortando completamente la corriente de material.

-Un muestreador electromagnético se muestra en la figura 3.12, que consiste principalmente en un tubo perforado perpendicularmente a la dirección del flujo. El tubo es vibrado por un transductor electromagnético, para prevenir el atascamiento del material dentro del tubo causado por el sobrellenado. En este caso las muestras son menos reproducibles que en los de los muestreadores anteriores.

-En la figura 3.13 se presenta un muestreador de palas y tornillos sin-fin. Las palas que giran con el mismo eje del tornillo, recogen la muestra de una banda transportadora y al elevarse, el material cae directamente al tornillo que conduce a la muestra hacia el exterior.

-Un muestreador que ha sido desarrollado recientemente ha proveído muestras muy representativas; es el que se muestra en la figura 3.14. El muestreador consta de tres tornillos sin-fin dentro de sus respectivos tubos ranurados, cuyos ejes longitudinales forman un triángulo obtusángulo, cuya base es perpendicular a la dirección de flujo de material. Este muestreador ha dado muy buenos resultados en el muestreo de harina cruda.

Debe hacerse notar que el tornillo sin-fin es sólo un medio de transporte y que el método de extracción de la muestra puede ser

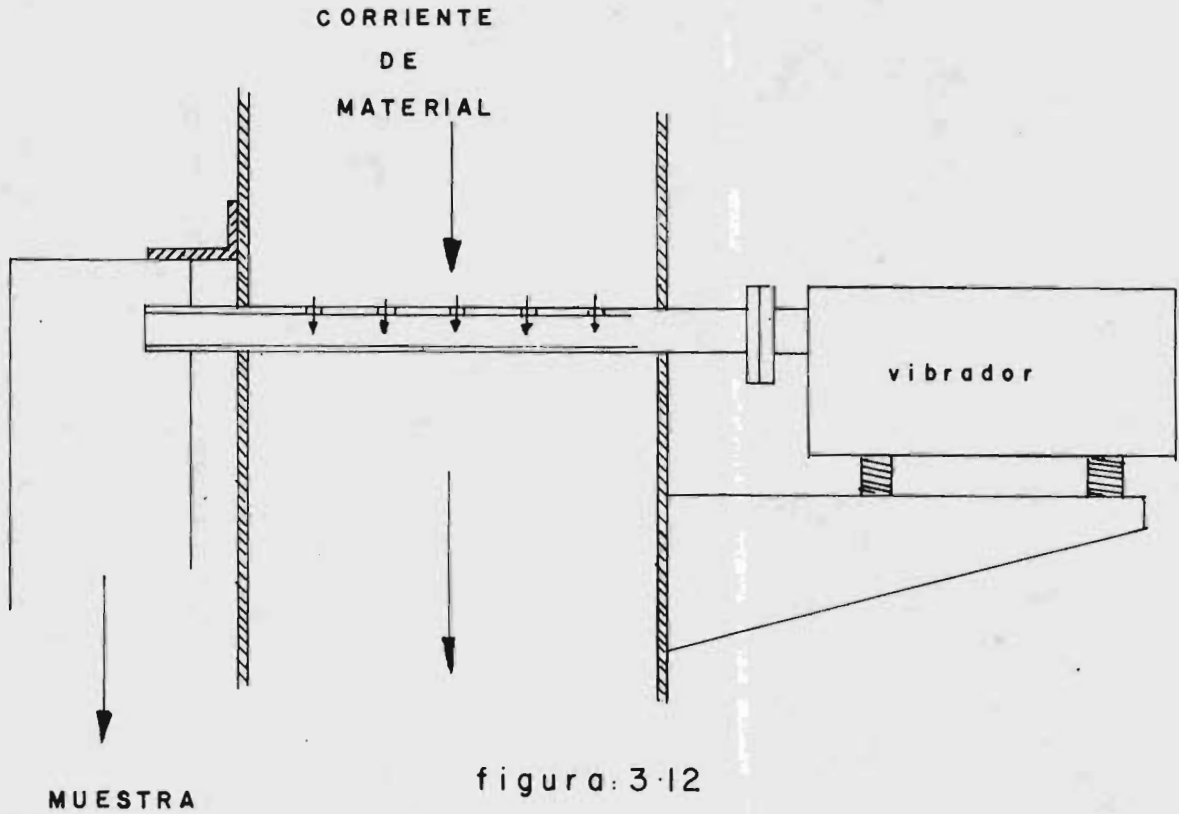


figura: 3-12

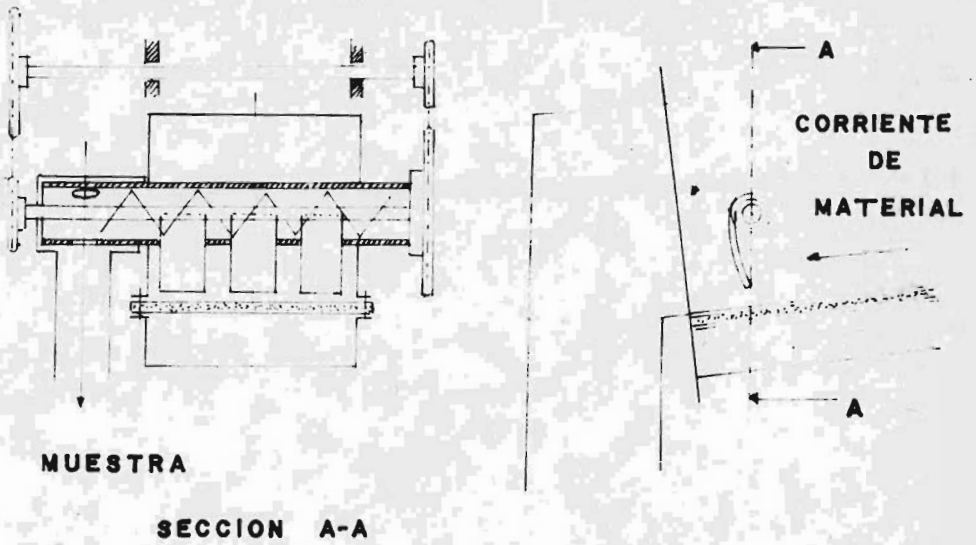


figura: 3.13

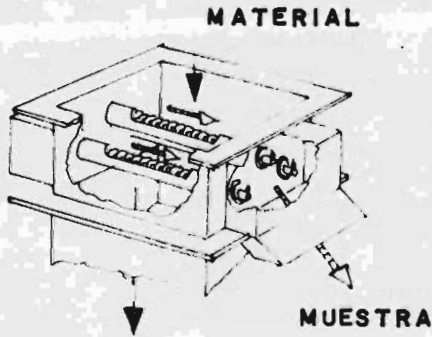


figura: 3.14

de muy diferentes formas.

Muestreadores de otros materiales.

Varios tipos de muestreadores han sido usados para aquellos materiales que son más gruesos que el crudo o el cemento ( más de - 50 micras), por ejemplo, caliza pretiturada, yeso, etc. El tipo de - muestreador para estas materias primas más usado se presenta en la - figura siguiente:

-Figura 3.15, este muestreador tiene la desventaja de que remueve - sólo material grueso y no material fino, el cual se queda en la ban - da. Experimentalmente se ha encontrado  $\pm 5\%$  de diferencia en conte - nido de  $\text{CaCO}_3$ , entre la muestra y el valor real al muestrear caliza. Este muestreador es muy sencillo en su diseño, y consiste principal - mente en una pala que barre el material sobre una banda transporta - dora en forma de "U".

-En la figura 3.16 se presenta un muestreador de cuchara en el cual - la corriente material es cortada por la interposición de un reci -- piente en forma de media caña que después es retirado e invertido - para dejar caer la muestra a otro conducto.

-Otro tipo similar de muestreador se presenta en la figura 3.17, y - consiste simplemente en un tubo ranurado rotatorio que se instala pa - ralelamente al eje rotatorio de la banda y es perpendicular al flu - jo de material de descarga de la banda. El material fluye hacia el - interior del tubo cuando la ranura queda situada frente a la direc - ción de flujo. Otro tubo rotatorio con movimiento sincrónico al an - terior, recoge la muestra cuando coincide un orificio de éste con -

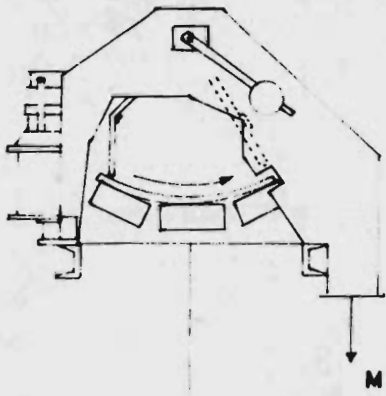
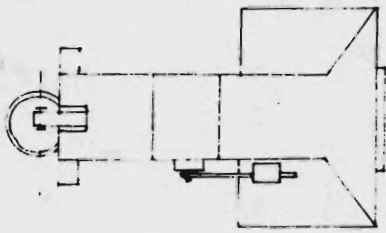


figura: 3.15



MATERIAL

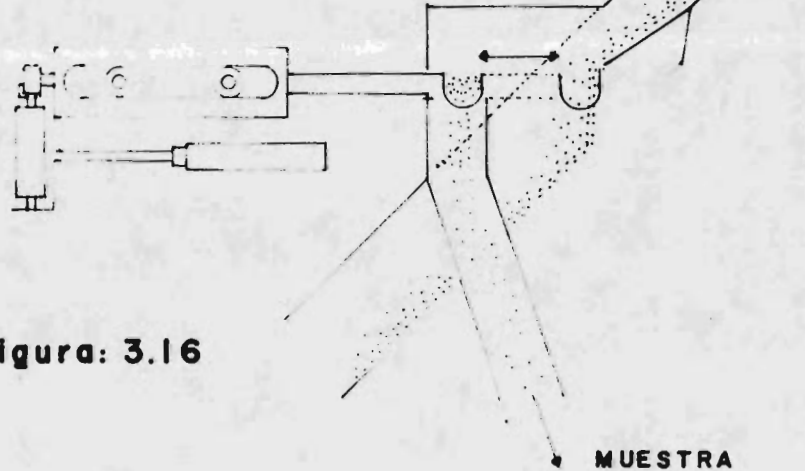


figura: 3.16



la caída de material que sale de la perforación de descarga del tubo colector. Este aparato provee muestras de mayor representatividad comparándolo con los dos anteriores.

Algunos muestreadores como los descritos para recolección de muestras de lodos o de polvos finos han sido adaptados para muestrear partículas más gruesas, pero su principio de funcionamiento se ha conservado

Otros muestreadores interesantes por su principio de operación se muestran en las siguientes figuras:

-El muestreador de la figura 3.18 consiste en la instalación de un cilindro perforado que se interpone en el paso de material sobre una banda transportadora.

Parte del material se introduce en las perforaciones para ser tomado como muestra.

-En la figura 3.19 un disco giratorio posee en su periferia compartimientos abiertos por las caras superior o inferior alternados con compartimientos cerrados en la cara inferior que al interponerse en el flujo vertical de material pueden dejarlo pasar o retener una pequeña porción de éste, según se trate de uno u otro compartimientos al girar el disco. El material de muestra es descargado de los compartimientos cerrados por el lado diametralmente opuesto al lugar donde fueron tomadas por medio de un mecanismo que abre la tapa inferior del compartimiento de muestra.

-El muestreador de la figura 3.20 permite la caída libre del material hasta un ducto en cuyo interior se han instalado deflectores con el fin de homogeneizar el material. Al final del ducto el material se divide en dos corrientes, una de ellas es la corriente prin

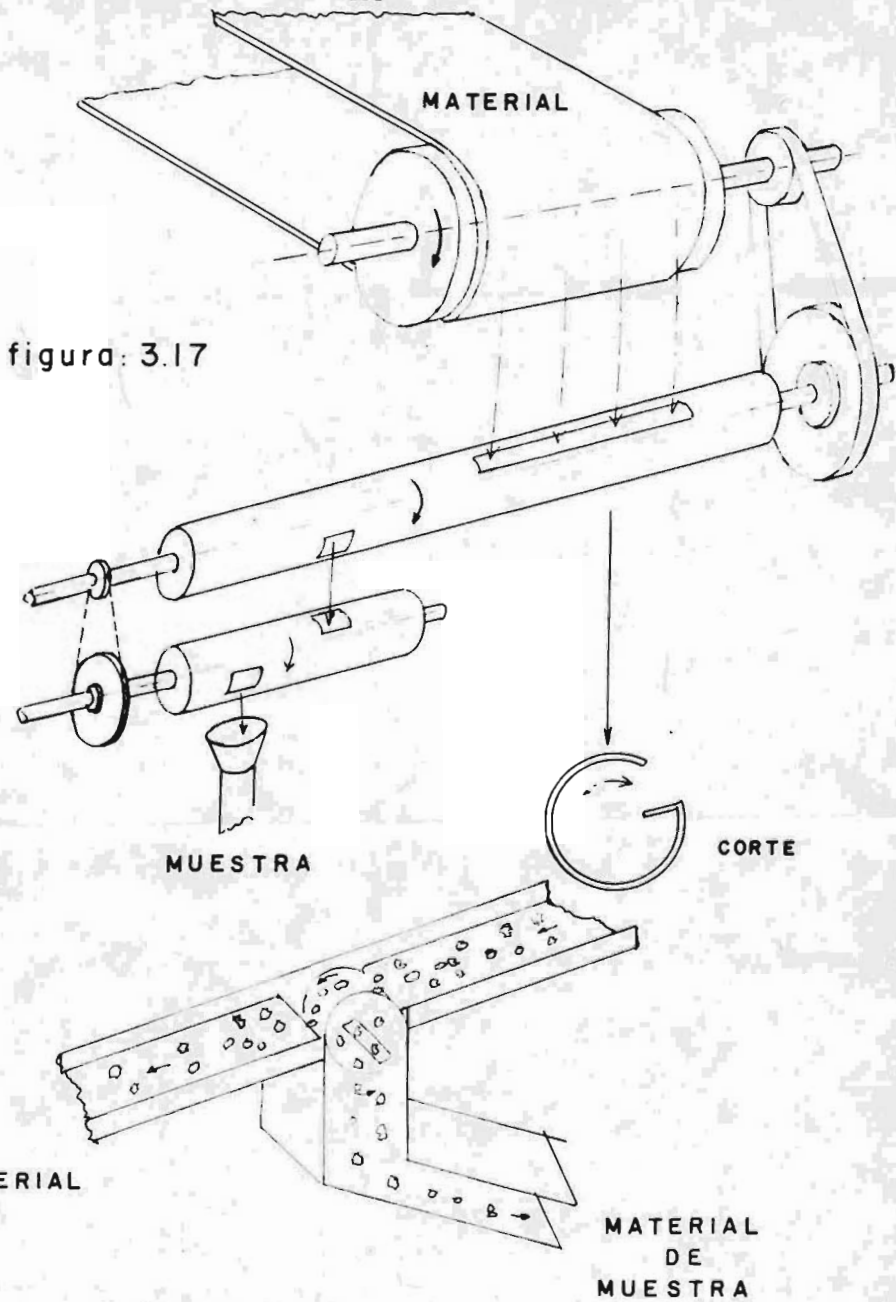


figura: 3.17

figura: 3.18

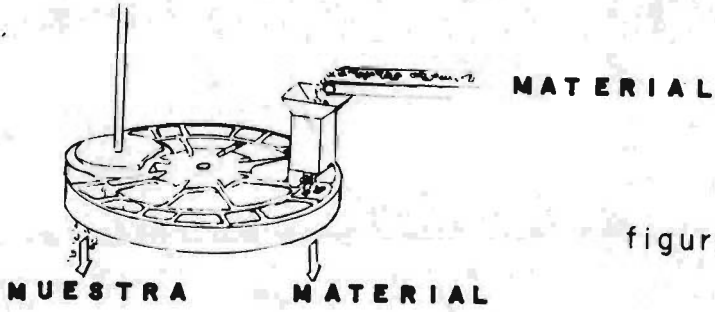


figura: 3.19

figura: 3.20

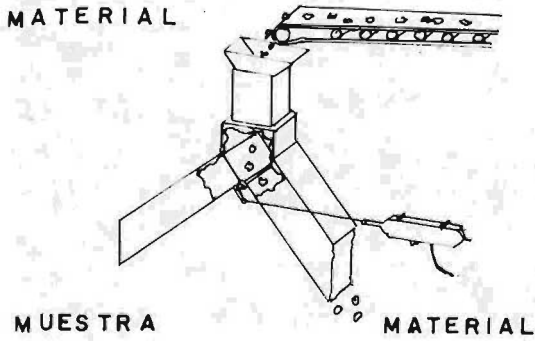
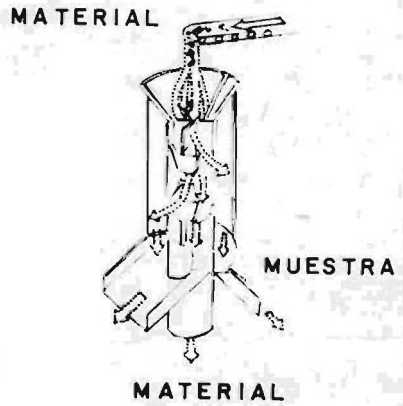


figura: 3.21

pal y la otra corriente de menor flujo es tomada para el muestreo. --El muestreador de la figura 3.21 es quizá el tipo más simple de muestreador en el cual el flujo de material es dividido eventualmente mediante el movimiento de una compuerta que cierra la corriente principal abriendo una derivación de la corriente para muestreo.

Estos últimos muestreadores proveen muestras de alta representatividad.

#### Notas finales.

En este capítulo se ha tratado de presentar un panorama general de la teoría, técnica y sistemas de muestreo actuales. Sin embargo, ya que existen algunos pocos métodos y sistemas además de los ya mencionados, este estudio no puede considerarse completo. En cualquier caso específico los procedimientos de muestreo deben ser estudiados muy cuidadosamente a fin de encontrar que tipo de muestreador dará resultados reproducibles. Los muestreadores y sistemas de muestreo aquí descritos sólo se utilizan para muestreo de partículas sólidas, y no son aplicables para el muestreo de líquidos y gases; sin embargo algunos principios de muestreo descritos aquí pueden ser de gran utilidad para el diseño de muestreadores de estos materiales.

CAPITULO IV

TRANSPORTE Y PREPARACION DE MUESTRAS

Punto de partida

Preparación automática de muestras  
de material fino

Preparación automática de muestras  
de material grueso

Transporte.

## CAPITULO IV

### TRANSPORTE Y PREPARACION DE MUESTRAS<sup>1</sup>

#### Punto de partida.

En los laboratorios de la industria de proceso se emplean cada vez más para el control de la composición de materiales, aparatos por rayos X. La ventaja de estos aparatos consiste en el muy poco tiempo que se necesita para analizar muchos elementos de gran número de muestras. Sin embargo para que tengan validez los resultados del análisis realizado para el control del proceso, es de suma importancia la toma, transporte y preparación de muestras representativas. Como para el control de grandes cantidades de materias primas en el proceso, sólo se pueden tomar pequeñas cantidades de muestras, y ya que su composición debe corresponder a la de la totalidad de el material, es necesario dar gran importancia a: el punto de la toma de muestras, el procedimiento aplicado para la toma, la frecuencia de muestreo y la preparación subsiguiente de las muestras.

1: Fuente: Neuberkm H., toma y preparación de materiales de grano fino y grueso, Aufbereitung Technik. 13, 11, (1972).

Inmediatamente después de tomar la muestra, el valor informativo para el proceso se encuentra en su punto máximo, descendiendo fuertemente con el transcurso del tiempo; por este motivo la muestra tomada debe ser llevada al laboratorio por el camino más rápido ya que la calidad exigida al producto sólo se puede mantener o mejorar, cuando el resultado del análisis es introducido a tiempo en el proceso. Sólo de esta forma se pueden mantener los valores teóricos requeridos de las variables del proceso.

Problemas en la toma de muestras.

El dictámen de los valores característicos de una gran cantidad de material se efectúa en el laboratorio por medio del análisis de muestras muy pequeñas controlando, por ejemplo, una cantidad total de 100 toneladas por medio de una muestra para el análisis de 10 gramos, resultando una relación  $1:10^7$ . Esta relación puede resultar aún mucho más desfavorable. Si se tomara de una gran cantidad de material sólo la cantidad de muestra requerida para el análisis, el error probable sería demasiado grande al averiguar los valores característicos promedio de la cantidad total.

La cantidad de muestra individual no puede por razones técnicas, sobrepasar una medida determinada que está sujeta esencialmente a la granulometría de la cantidad total a valorar. El principio fundamental debe ser, sin embargo, que cada una de las partes de la cantidad total, tenga la posibilidad de llegar a integrarse en la muestra individual.

Formando de las muestras individuales una sola muestra (mues

tra promedio), las propiedades características "X" de las "N" muestras individuales, se distribuyen alrededor del valor promedio  $\bar{x}$ . Este valor promedio se encontrará tanto más cerca del valor promedio desconocido de la propiedad característica de la totalidad del material, cuanto más muestras individuales contenga una muestra - promedio. Por razones técnicas, sin embargo, sólo es posible, en la mayoría de los casos, la extracción de muestras individuales - en una cantidad muy limitada.

De la muestra promedio se puede sacar una cantidad parcial (la muestra del laboratorio), de la cual se puede preparar la muestra para el análisis a través de procedimientos adicionales - de preparación y división.

Por las variaciones del valor característico de la propiedad del material, los errores en la toma, preparación y división de muestras, el valor característico de la muestra de análisis difiere del valor promedio desconocido de la totalidad, en una cierta cantidad. El fin de cada toma de muestras y de el siguiente tratamiento de muestras, debe ser el de mantener estos errores lo más bajos posible.

Métodos manuales de división de muestras.

Es muy raro obtener la muestra apropiada a partir de una cantidad total de material en un sólo paso, esto siempre involucra varios pasos ya que se reduce de toneladas a unos pocos gramos. Muchos métodos son usados para obtener una pequeña muestra -



para el análisis, de una muestra mayor obtenida en un muestreador - y llevada al laboratorio.

Para la reducción del tamaño de muestra existen métodos manuales y automáticos. La reproducibilidad de algunos métodos manuales - fué analizada por algunos investigadores utilizando arena gruesa y fina, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 4.1.

Método	Desviación standard(%)	Varianza (%) <sup>2</sup>	Error estimado de muestreo (%)
Apilamiento y cuarteado.	6.81	46.4	22.7
Muestreo con deposito co- lector	5.14	26.4	17.1
Muestreo de mesa.	2.09	4.37	7.0
Muestreo de tubo ranurado	1.01	1.02	3.4
Muestreo de tubo ranurado giratorio	0.125	0.016	0.42

La tabla anterior muestra claramente que los resultados de - laboratorio pueden ser fuertemente influidos por el método usado pa - ra reducir el tamaño de la muestra tomada en la planta hasta el ta - maño de muestra requerida para el análisis.

A continuación describimos los métodos analizados en la tabla 4.1.

-Apilamiento y división en cuartos.- Es una de las formas de reducción de tamaño de muestra manual más utilizados. Puede ser usado en lotes de material no mayores de 50 toneladas en los cuales las partículas no excedan de 2 pulgadas de diámetro. El material de muestra se apila en forma cónica y después se aplana en forma circular. Luego es dividido el círculo en cuatro partes, dos de las cuales (que se encuentran opuestas) son tomadas como muestra y las dos restantes son eliminadas. Las dos partes tomadas como muestra son unidas nuevamente y el procedimiento de apilamiento de división en cuartos es repetido hasta que el tamaño de muestra sea el requerido para el análisis.

-Muestreo con depósito colector.- El muestreo de depósito colector es aplicado cuando el material es transportado de un lugar a otro. El método consiste en tomar alternadamente por muestra cada tercio, cuarto, o quinto etc., del llenado completo del colector. Es práctica común tomar la quinta o décima parte del llenado completo para la muestra. Este método puede ser usado para tomar la muestra y también para subdividirla y obtener el tamaño deseado para el análisis. Puede ser aplicado en grandes lotes de material. Es más rápido y requiere menos espacio que el método de apilamiento y cuarteado, además es más preciso. Este método no puede ser aplicado si las partículas exceden de 2 pulgadas de diámetro.

-Muestreo de mesa.- Cuando las muestras tienen que ser tomadas de una superficie plana se utiliza este método.

Las muestras tienen que ser tomadas uniformemente sobre la superficie seleccionando un mínimo de 15 lugares a intervalos -

regulares de distancia. Estas deben ser elegidas de acuerdo a el sistema paralelo o de "zig-zag". Cualquiera que sea el sistema adoptado, un método conveniente es usar una cuerda con nudos en los lugares deseados para el muestreo que se coloca sobre la superficie.- Una muestra es tomada bajo cada uno. En el sistema zig-zag, las muestras son tomadas a intervalos regulares a lo largo de una línea de una esquina de la mesa cruzandola a el lado opuesto en un punto aproximadamente a un tercio de la longitud de la mesa desde el punto inicial, entonces se regresa a el otro lado a un punto a dos tercios de la longitud de la mesa, y después se cruza la mesa diagonalmente hasta la esquina opuesta a el punto inicial.

Cuando se encuentran partículas grandes en los puntos designados para el muestreo, deben tomarse pequeñas porciones de estas partículas. Cuando aparecen rocas deben tomarse una muestra proporcional al tamaño de la roca, junto con una pequeña cantidad de material adyacente a la roca.

Una muestra completa se formará cuando se muestren diez o más mesas

-Muestreo de tubo ranurado.- Un tubo ranurado es usado para el muestreo introduciendolo verticalmente en la mesa del material. El material entra a el interior a través de las ranuras y al extraerlo se obtiene una muestra de un corte vertical de material.- Este método sólo es aplicable para materiales finamente divididos que permiten que el tubo sea introducido a través de el material.-- Una variante de este método es el muestreo de tubo ranurado giratorio. Este consiste de dos tubos metálicos uno de los cuales entra justamente en el otro. Los tubos tienen ranuras de aproximadamente media pulgada a lo largo de su longitud total. Rotando el tubo inte

rior, las ranuras pueden ser abiertas o cerradas como se desee, el muestreador es introducido en la masa del material con las ranuras cerradas, después de haber alcanzado la profundidad deseada, las ranuras se abren y el material fluye hacia el interior. Las ranuras se cierran y el muestreador puede ser retirado llevando una muestra de una sección de corte vertical del material. El muestreador de tubo ranurado giratorio tiene la ventaja sobre el anterior de que conserva el material en su interior sin perderlo ni mezclarlo con el de otras capas.

Los métodos anteriormente descritos pueden ser aplicados para el muestreo manual o para la reducción del tamaño de muestras tomadas por cualquier otro método, sea manual o automático.

#### Preparación automática de muestras de material fino.

##### Descripción del sistema.

Las muestras individuales obtenidas por medio de los equipos de muestreo como los descritos en el capítulo anterior para polvos finos, caen a través de un tubo en una cierta cantidad de muestras individuales se mezcla la cantidad total. La muestra promedio que se prepara es extraída de la mezcladora después de un tiempo de mezclado.

Un dispositivo dosificador pospuesto separa la muestra para el laboratorio del total de harina que sale de la mezcladora después de un tiempo de mezclado. La cantidad sobrante de la muestra promedio es devuelta otra vez al caudal principal del material.

La cantidad de muestra individual que entra a la mezcladora puede fijarse según sea la capacidad del equipo de mezclado. En el caso particular de los muestreadores de tornillo sin-fin con tubo ranurado que son muy usados para extracción de muestras de polvos, la cantidad de muestra se regula variando la velocidad de rotación de los tornillos sin-fin y de los tubos ranurados, estos son giratorios también. La cantidad de muestra extraída por cada vuelta del tubo ranurado se puede calcular según la ecuación empírica siguiente:

$$Q = \frac{B \cdot D \cdot V \cdot 100 \cdot 60}{6 \cdot n}$$

Siendo : Q = cantidad de muestra ( cm<sup>3</sup> )

B = anchura de la hendidura del tubo (cm)

D = espesor del caudal de harina cortado por el tomamuestras (cm)

V = velocidad de caída de harina (m/seg.)

n = revoluciones del tubo (min<sup>-1</sup>)

Mezclado de muestra, dosificación y preparación de muestra para el laboratorio.

La mezcladora de muestras consiste en un recipiente generalmente de acero inoxidable con un volumen útil de 40 a 90 litros que se cierra herméticamente. Cerca del fondo se encuentra una hélice triple que es accionada por un motor de inducción. La mezcla de las muestras individuales recogidas dentro de la mezcladora se efectúa a baja velocidad y durante el vaciado de la mezcladora se aumen

ta la velocidad.

Ensayos con muy distintas clases de harinas crudas dieron como resultado que se consiguiera, ya después de dos minutos, un efecto óptimo de mezclado.

La gráfica de la figura 4.1. muestra que las desviaciones standard se acercan asintóticamente a un mínimo al aumentar el tiempo de mezclado.



FIGURA 4.1.

El dosificador (fig.4.2.) consiste en una cámara con un tubo incorporado a ella. El vástago de un cilindro, accionado neumáticamente, puede mover dos platos fijados a una distancia determinada en dos posiciones dentro de el tubo.

El espacio de dosificación determinado por el tubo y la distancia entre los discos, fija la cantidad de muestra para el laboratorio.

Cuando la muestra promedio es extraída de la mezcladora, el cilindro mueve el espacio de dosificación hacia la posición de B donde es llenado con harina cruda. Después de unos segundos se in -

vierte la marcha del cilindro, el espacio de dosificación vuelve hacia la posición A y la muestra, obtenida para el laboratorio, sale del dosificador. La muestra extraída <sup>cae</sup> en un recipiente que a su vez es recogido en el laboratorio. El transportador de la muestra, que la conduce hacia el laboratorio, puede trabajar automáticamente como veremos más adelante.

Durante el proceso de dosificación se pone en marcha un vibrador con el fin de poder llenar y vaciar bien el espacio de dosificación. Esta construcción del aparato de dosificación asegura la toma de muestras representativas para el laboratorio.

Todas las funciones del sistema descrito, para la toma y preparación de muestras se verifican automáticamente.

El posible número de muestras particulares que se pueden tomar para la preparación de una muestra para el laboratorio, depende de la cantidad promedio de una muestra individual y del volumen útil de la mezcladora de muestras.

En la figura 4.3. se muestra el sistema de la toma de muestras para materiales finos en donde dos toma-muestras están acoplados en paralelo. Por cada vuelta de los toma-muestras se obtienen también dos muestras individuales, quiere esto decir, que para llenar la mezcladora se necesitan según la fórmula siguiente "x" vueltas de los tornillos sin-fin para la toma de muestras:

$$x = \frac{v}{2Q}$$

Donde: x = número de vueltas del toma muestras para llenar la mezcladora.

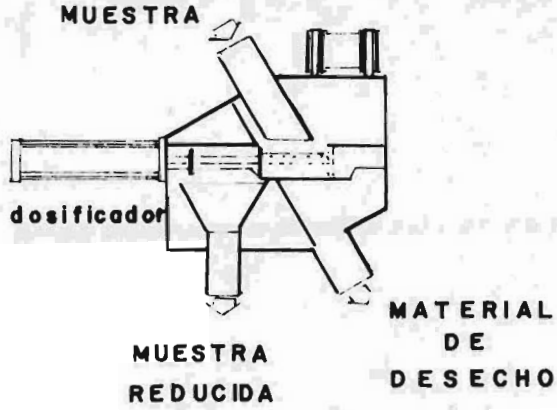


figura: 4.2

CORRIENTE  
DE  
MATERIAL

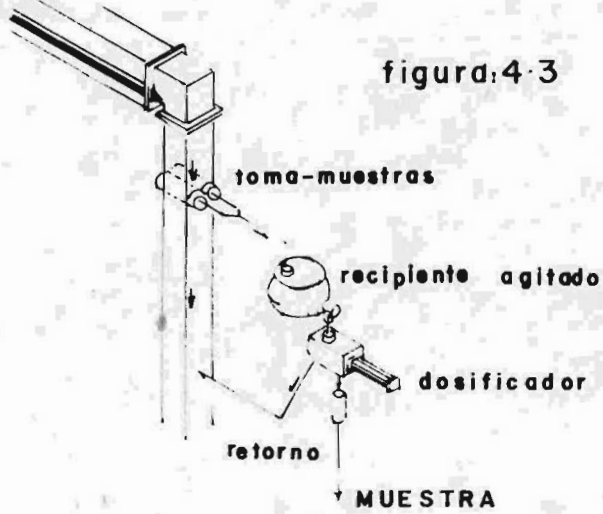


figura: 4.3



v = volúmen útil de la mezcladora.

Q = Cantidad de una muestra particular.

Para llenar la mezcladora se necesita un tiempo de funcionamiento del toma-muestras que se puede calcular con la fórmula siguiente:

$$t = \frac{x}{n} \quad (\text{ minutos})$$

Donde: n = revoluciones por minuto del toma-muestras.

Las "x" posibles muestras individuales para la preparación de una muestra para el laboratorio se pueden sacar cíclicamente repartidas durante el tiempo total del intervalo de preparación de muestras.

En el ejemplo mostrado de la figura 4.4, los toma-muestras se accionan tres veces por un tiempo de:

$$t_p = \frac{t}{3} \quad (\text{ minutos})$$

durante intervalos de preparación de muestras para el laboratorio de una hora.

#### Preparación automática de muestras de material grueso.

Toma de muestras del material triturado y preparación del mismo.

Las materias primas que están sometidas a fuertes variaciones en su composición química, necesitan muchas veces una prehomogeneización en el almacenamiento intermedio como se describe en el capítulo I.

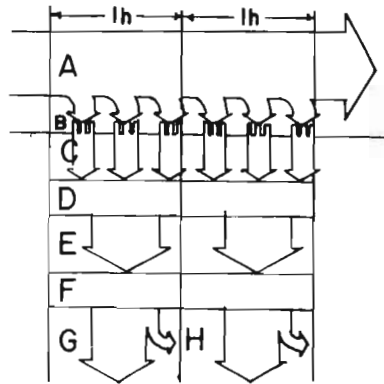


figura: 4.4

- A. Caudal principal del material en intervalos de 1 hora para muestras del laboratorio.
- B. Muestras individuales.
- C. Toma-muestras puestos en marcha tres veces por hora.
- D. Preparación de la muestra promedio en la mezcladora.
- E. Muestra promedio.
- F. Dosificación.
- G. Material sobrante de la muestra.
- H. Muestra del laboratorio.

TOMA DE MUESTRAS INDIVIDUALES PONIENDO EN MARCHA LOS TOMA-MUESTRAS PERIODICAMENTE.

El apilamiento de material en los patios de prehomogeneización requiere varios días. Durante este tiempo son determinados los valores de composición del material almacenado.

Para poder controlar la composición de el material triturado que es llevado hacia la prehomogeneización y que consiste en una mezcla de caliza, margas y arcilla, se toman muestras a determinados intervalos de tiempo, para preparar de ellas muestras de grano fino para el laboratorio.

Si además por una banda pesadora, se determina la cantidad de material que corresponde a los valores de la composición determinados, resulta de "n" muestras un valor correspondiente para un elemento o compuesto determinado en la prehomogeneización como sigue:

$$A_n = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i A_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (\%)$$

Donde:  $A_n$  = valor promedio correspondiente en la prehomogeneización después de "n" muestras.

$A_i$  = contenido de óxido en la muestra.

$Q_i$  = cantidad de material por cada muestra en prehomogeneización.

Con la ayuda de estos valores y de los valores requeridos se puede dirigir convenientemente la explotación de la materia prima en la cantera.

La figura 4.5 muestra el esquema de un sistema para la toma y preparación automáticas de muestras de material triturado. El tora-muestras está montado en la tolva de paso de una banda transportadora a otra. Este en principio, es una compuerta que desvía el caudal total del material, para efectuar la toma de muestra, aproximadamente dos segundos, a una pequeña tolva intermedia.

Por medio de una banda transportadora, con la cual se puede regular la dosificación del material variando las revoluciones del motor, el material es llevado desde la tolva a través de una esclusa a la instalación de molturación y secado.

La energía necesaria para el secado del material húmedo es suministrada por un hogar.

El material finamente molido se extrae neumáticamente del molino a través de un clasificador y separado de los gases por medio de un ciclón y un filtro.

Un divisor de muestras aparta una cierta cantidad que pasa a una mezcladora, como se describió anteriormente para muestras de polvo fino. Por último, las muestras obtenidas de la mezcla y dosificación son transportadas automáticamente al laboratorio en cartuchos cerrados, conducidos por vía neumática.

El sistema de la toma y preparación de muestras descrito es aplicable cuando el flujo de material triturado es mayor a 700 ton/hora. Se puede tener capacidad de molienda de hasta 7 ton/hora. El tamaño del grano de la alimentación debe ser menor o igual a 50 mm, la humedad de entrada debe ser menor o igual a 14%. La finura final que se consigue es de 90 $\mu$ , o sea, los granos son de un tamaño menor a 90  $\mu$ , y la humedad final es menor a 0.5%.

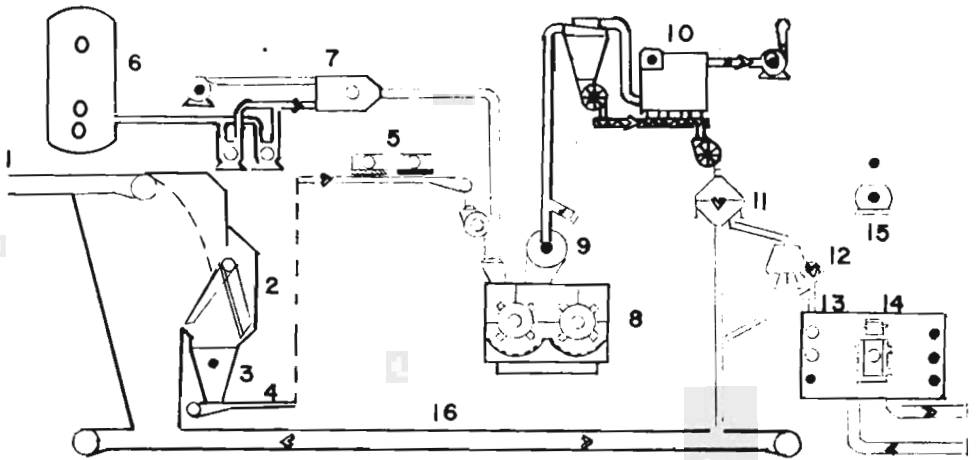


figura. 4-5

ESQUEMA DE UNA ESTACION AUTOMATICA DE LA TOMA Y -  
PREPARACION DE MUESTRAS PARA MATERIAL TRITURADO

1. Caudal del material triturado procedente de la cantera.
2. Toma-muestras en el paso de una cinta a otra.
3. Tolva intermedia.
4. Cinta transportadora para la dosificación volumétrica y con regulación de velocidad.
5. Separador magnético y dispositivo buscador de metales.
6. Depósito de combustible.
7. Hogar.
8. Instalación de molturación.
9. Clasificador.
10. Filtro con ciclón y ventilador.
11. Divisor de muestras.
12. Mezcladora de muestras.
13. Dosificador
14. Estación automática de transporte neumático.
15. Compesor de aire.
16. Transporte del material triturado hacia la prehomogeneización.

La instalación funciona automáticamente con los siguientes circuitos de medición y regulación:

- Regulación de la potencia para mantener constante el rendimiento de el molino.
- Regulación de el hogar para mantener constante la temperatura de los gases de salida del molino.
- Regulación del nivel de llenado de la tolva.
- Un emisor de rayos gamma hace funcionar el toma-muestras siempre en el momento en que el nivel del llenado de la tolva pasa por debajo del nivel del emisor de rayos gamma.
- Por medio de una aparato detector de metales y de un electroimán separador se quitan automáticamente piezas metálicas del material de alimentación para el molino.

Tratamiento de las muestras.

Como ya se ha dicho, la compuerta desvía aproximadamente durante dos segundos el caudal total del material a una tolva intermedia de la estación preparadora de muestras.

De un caudal de, por ejemplo, 700 ton/hr se sacan de este modo por cada toma de muestra aproximadamente:

$$Q = \frac{700,000 \text{ Kg/hr. } \cdot 2\text{seg}}{3600 \text{ seg/hr}} = 390 \text{ Kg.}$$

de material triturado.

La extracción de esta cantidad relativamente grande, por una desviación breve del caudal total del material, tiene la ventaja de que se obtiene una muestra ampliamente representativa. Influencias de la granulometría y de la humedad, así como variaciones en la homogeneidad del material no se manifiestan apreciablemente.

Tomando como base una capacidad del sistema de toma-preparación de muestras de 7 ton/hora, se extraen por hora:

$$q = \frac{7,000 \text{ Kg/hr}}{390 \text{ Kg}} = 18 \text{ veces por hora.}$$

Lo que significa que se toma una muestra cada 3.5 minutos de la corriente de material.

Se desistió de hacer la división de las muestras antes del molino por las siguientes tres razones:

- Una división representativa de muestras de material húmedo, con un tamaño de grano máximo de hasta 50 mm difícilmente se puede realizar.
- El sistema de molturación tiene además propiedades de mezclado.
- La división representativa de material de grano fino y seco no tiene problemas relativamente.

En el caso antes descrito se fijó un intervalo base de una hora para la preparación de las muestras del laboratorio, entonces una muestra deberá representar en su composición a la cantidad de material transportado en la corriente principal durante este espacio de tiempo. La división de las muestras en este intervalo se ilustra gráficamente en la figura 4.6.

El divisor de muestras dentro del caudal de material desvía de manera discontinua 18 veces por hora una cantidad parcial de la mezcladora de un volúmen útil de 90 lt, entonces la cantidad de muestra extraída cada vez, es de aproximadamente:

$$g = \frac{90 \text{ lt}}{18 \text{ veces}} = 0.5 \text{ lt}$$

La preparación de la muestra de  $200 \text{ cm}^3$  ( 0.2 lt) para el laboratorio, a partir de la cantidad extraída, se efectúa de la misma forma como se describió en la preparación de muestras de material fino.

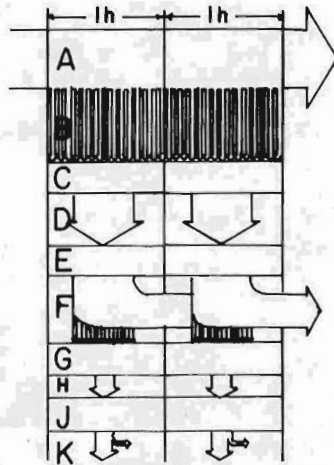


figura: 4.6

FIGURA : 4.6.

- A. Caudal principal de material.
- B. Muestras sacadas del caudal de material triturado, en el intervalo de una hora.
- C. Instalación de molturación.
- D. Caudal de harina después del molino.
- E. División de las muestras.
- F. El material sobrante de las muestras es devuelto a el caudal principal.
- G. Preparación de la muestra promedio en la mezcladora de muestras.
- H. Muestra promedio.
- J. Dosificador.
- K. Material sobrante de las muestras, y muestras para el laboratorio.

TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DE MATERIAL TRITURADO  
HASTA LA MUESTRA PARA EL ANALISIS.



Transporte de muestra.

El transporte de las muestras desde el lugar de extracción hasta el laboratorio, se puede efectuar de manera manual o automática, como ya hemos dicho; aplicando los sistemas automáticos de toma y preparación de muestras antes descritos, se puede proceder de la siguiente manera:

- Transporte manual de las muestras.

Cada vez que la preparación de una muestra se ha efectuado, suena una alarma en el laboratorio durante un breve instante y una persona del laboratorio acude a recoger la muestra.

En caso de que no se necesiten inmediatamente las muestras en el laboratorio, se puede emplear un recipiente especial con varios receptores de muestras, en los cuales se colocan sucesivamente las muestras individuales de forma automática. Después de cada proceso de llenado, el receptor se mueve bajo una tapa, con esto se asegura la protección de las muestras contra influencias externas, como polvo, humedad y personas no autorizadas. Un laboratorista sustituye a su debido tiempo los receptores llenos por otros vacíos.

- Transporte automático de las muestras.

Para el transporte automático de las muestras, se dispone hoy día de instalaciones de correo neumático de funcionamiento rápido y seguro. Se pueden transportar suficientes cantidades de muestras a cualquier distancia, llegando a velocidades de transporte de hasta 25 m/seg.

Una instalación de correo neumático consiste en por lo menos dos estaciones interconectadas, de las cuales una se encuentra en el

lugar de la toma de muestras y la otra en el laboratorio. Ambas estaciones pueden ser automáticas.

Desde el momento de llegar con la muestra un cartucho de transporte hasta el momento de vaciarlo en el laboratorio, se realizan las siguientes funciones completamente automáticas:

- Verter la muestra al cartucho para el laboratorio en la estación de envío.
- Cerrar el cartucho.
- Enviar el cartucho al laboratorio por vía neumática.
- Abrir el cartucho en la estación del laboratorio.
- Vaciar el contenido del cartucho en un recipiente del laboratorio o de una máquina posterior de preparación de muestras para el análisis.
- Limpiar el cartucho de los restos de la muestra.
- Cerrar el cartucho.
- Reexpedir el cartucho al lugar de la toma de muestras
- Abrir el cartucho y dejarlo dispuesto para otro llenado

Todas estas funciones se efectúan en sucesión rápida de tal forma que, por ejemplo, el transporte de una muestra a través de una distancia de 200 metros, incluyendo desde el proceso de llenado hasta el vaciado, sólo ocupa un tiempo de 70 a 90 segundos.

En caso de que se quiera desistir por razones económicas de una transformación automática de la muestra tomada en una pequeña muestra para el análisis, se puede sustituir la estación de recibo del laboratorio automático por una estación manual.

En este caso se deben realizar manualmente en el laboratorio las funciones siguientes:

- Sacar el cartucho de la estación manual.
- Abrir el cartucho.
- Vaciar el cartucho.
- Cerrar el cartucho.
- Colocarlo otra vez en la estación manual.

Todas las demás funciones transcurren, como ya se ha dicho completamente automáticas.

La conexión de varias estaciones de envío con una sólo estación de laboratorio se puede realizar por medio de bifurcaciones tubulares, quiere decir ésto, que el resultado de automatizar el transporte - por vía neumática, permite ajustarse de un modo sencillo a las condiciones y número de estaciones de toma de muestras que se requieran.

Notas finales.

El analista concede mucha importancia a la exactitud de las medidas. La base de todos los análisis es sin embargo la muestra, - es decir, el resultado de un análisis es sólo válido para esa muestra en particular. Bajo este punto de vista se debe dar gran importancia a la toma, preparación (reducción de tamaño de muestra), y - preparación posterior para el análisis de las muestras, para asegurar que dichas muestras sean lo más representativas posible.

Como se ha demostrado a través de los resultados de la experiencia, los sistemas de preparación de muestras de materiales fino y grueso, ambos automáticos, cumplen este último requisito in - dispensable, óptimamente.

## C A P I T U L O V

### ANALISIS DE MUESTRAS AUTOMATICO

Introducción

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X  
Aplicación de la estadística a el análisis de  
fluorescencia de rayos X

Efecto de las matrices

Análisis cuantitativo

Preparación de muestra para el análisis es -  
pectrométrico de fluorescencia de rayos X

## C A P I T U L O V

### Análisis de Muestras Automático.<sup>1</sup>

#### Introducción.

Aunque es cierto que tipos específicos de equipo automático han sido utilizados por muchos años para controlar procesos industriales, sólo recientemente se ha ampliado el uso de la medición automática de la composición de las corrientes de material.

Generalmente en el análisis de control, los constituyentes químicos se han determinado en muestras tomadas manual o automáticamente, las cuales, subsecuentemente, fueron analizadas por técnicas manuales convencionales con obvios defectos en tiempo, economía y posibilidades de errores humanos. Sin embargo, los procesos industriales requieren más y más de una vigilancia y control constantes. Se necesitan instrumentos y métodos para proporcionar un análisis dinámico más bien que histórico.

Esto requiere, ya sea de una análisis continuo, o cuando menos, un análisis repetitivo, de los materiales iniciales, productos intermedios o productos terminados. A menudo también siguiendo la composición de varios posibles contaminantes que pueden ser perjudiciales a el proceso. Sólo por medio de estos tipos de análisis, pueden los servicios de producción reducir a un mínimo los materiales-

fuera de especificaciones. La acción correctiva puede tomarse dentro de unos pocos segundos o casi inmediatamente en algunos analizadores continuos en la corriente.

A pesar de que los costos de los instrumentos son elevados siguen representando una pequeña cantidad de los costos de la planta o de el laboratorio, o del sistema global de automatización. Y ya que los límites de exactitud de ambos trabajos, el de proceso y el de laboratorio, son determinados por los límites de los instrumentos empleados para hacer las mediciones, los costos altos son fácilmente justificados. Otras ventajas que se ganarían incluyen una seguridad mayor de la operación, y mejores rendimientos y economía de operación.

La aplicabilidad de un método de producción que inicialmente parece estar fuera de el límite de la realidad, puede probar ser aceptable en el servicio porque el muestreo continuo tiende a mejorar la operación.

No todos los procesos ó métodos analíticos permiten por si mismos, la automatización. La aplicación a muestras sólidas es difícil para muchas técnicas de medición empleadas ahora en los análisis continuos, no siendo así la aplicación a muestras de materiales pulverizables o solubles.

Los instrumentos de análisis automáticos están basados en métodos ópticos y eléctricos también llamados métodos físicos que se fundamentan en propiedades dinámicas de la materia.

Para seleccionar el método que debe emplearse para el análisis de una corriente de material en el proceso, deben considerarse-

1.- Fuente: Jenkins, R. & J.L. Devries, Practical X-ray spectrometry, Phillips technical Library, Macmillan press Ltd. - Londres, Inglaterra, 1972

los siguientes puntos principales:

- La naturaleza de el material a analizar: estado físico, - elementos presentes, estado de combinación y elementos interferentes para el método seleccionado.
- Elección de el método, destructivo o no destructivo de la muestra.
- Precisión y exactitud de el método.
- Reproducibilidad.
- Rapidez de análisis.
- Se debe poder analizar todos los elementos importantes de la corriente y sus contaminantes.
- Selectividad.
- Sensibilidad suficiente.
- Debe ajustarse al tamaño de muestra disponible.
- En algunos casos debe no sólo identificar ciertos elementos o compuestos, sino también elementos y su estado de oxidación y hasta estructuras cristalinas.
- Versatilidad para aplicación a varios tipos de materiales.

El análisis automático espectrométrico de fluorescencia de rayos X, ha probado ser uno de los métodos más adaptables a la industria de proceso en el análisis de materiales sólidos y especialmente se ha aplicado con gran éxito en la industria de fabricación de cemento "Portland", para el análisis de materias primas, clinker y principalmente para el análisis automático de harina cruda.

En este capítulo trataremos el análisis automático de muestras por medio de la espectrometría fluorescente de rayos X, cu --

truyendo los aspectos teóricos y prácticos más importantes en el estudio de la automatización del proporcionamiento de materias primas desde un punto de vista general con el fin de que se pueda extender su aplicación a cualquier industria de proceso.

En el tema suplementario III se describen los fundamentos o principios sobre los cuales se basa el funcionamiento de los equipos analizadores por fluorescencia de rayos X, así como también se describe el funcionamiento en sí, de algunos de sus órganos principales.

#### El espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

Arreglo geométrico del espectrómetro.

La función básica del espectrómetro es proveer los medios de aislamiento de una longitud de onda selecta de un haz policromático de radiación característica, emitida en la muestra, de manera que las medidas de intensidad individual puedan ser hechas. Esto es normalmente llevado a cabo mediante el uso de la propiedad específica de difracción de los grandes cristales simples. Este no es el único medio de elegir un rango de longitud de onda específico y entre otros métodos existe el de las rejillas de difracción, filtros de balance y resolución de energía por la selección de altura de pulso. El rango de longitud de onda del espectrómetro convencional es de 0.2 a 15  $\text{\AA}$  y sobre esta región el cristal simple es ciertamente el más eficiente y versátil medio de dispersión, particularmente en combinación con la selección de la altura de pulso para la eliminación de la sobreposición armónica. La teoría de difracción de rayos X ha sido tratada en el subtema III y lo que ahora debemos considerar es la manera como esta propiedad puede ser empleada para ob



tener el aprovechamiento óptimo del espectrómetro ( resolución de longitud de onda sin excesiva pérdida de intensidad).

Un espectrómetro consiste básicamente en un sistema de rendijas o colimadores y un monocromador, así como por supuesto un emisor de rayos X y un detector. El monocromador es en este caso, el cristal analizador. Se han empleado numerosos arreglos geométricos de los espectrómetros de rayos X y los dos más importantes se muestran en la figura 5.1 . El primero (a), es un arreglo para cristal plano y el segundo (b), para cristal curvo.

En el sistema de cristal plano una porción de la radiación secundaria es elegida por el colimador primario y el haz paralelo llega hasta la superficie plana del cristal simple, que está situado de tal manera que los planos de difracción forman una tangente con el círculo de enfoque. En este punto la radiación es difractada de acuerdo con la ley de Bragg, después de la difracción la radiación pasa a través de un colimador secundario hasta el detector. La desventaja principal de este sistema es que la colimación primaria necesariamente rechaza a gran porción de la radiación primaria incidente y las pérdidas de intensidad son relativamente altas.

En el arreglo de cristal curvo, el cristal analizador tiene una curvatura de radio  $R$  y se encuentra sobre la línea del círculo de enfoque de radio  $R/2$ . La radiación que llega al cristal desde una distancia mayor a  $R/2$ , pasa a través de un punto de enfoque en el círculo de enfoque, y es difractada a través de un punto de enfoque similar a una distancia igual pero en dirección opuesta a la de la radiación primaria. Una desventaja de este sistema es que el desenfoque ocurre debido a la dimensión finita del cristal, ya que ba

jo la superficie del cristal los planos de dispersión no son tangenciales a el círculo de enfoque, para eleminar el desenfoque, se curvea el cristal hasta un radio R y luego se pule hasta un radio R/2. una desventaja práctica es que ya sea, que la superficie del cristal o la distancia hacia la muestra, tienen que ser variadas dependiendo de la longitud de onda. El sistema de cristal plano es el más ampliamente usado y se encuentra comúnmente en el mercado.

La figura 5.2 es un diagrama de bloques de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X automático, en donde se ilustra la disposición de cada uno de los órganos que lo constituyen.

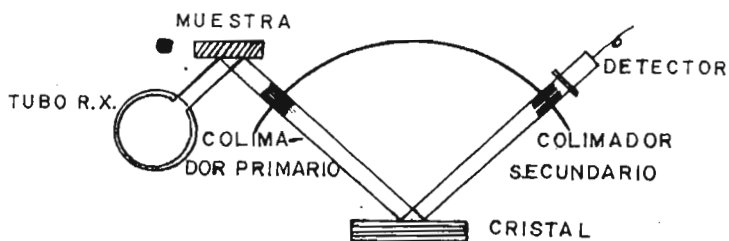


figura 5.1 (a)

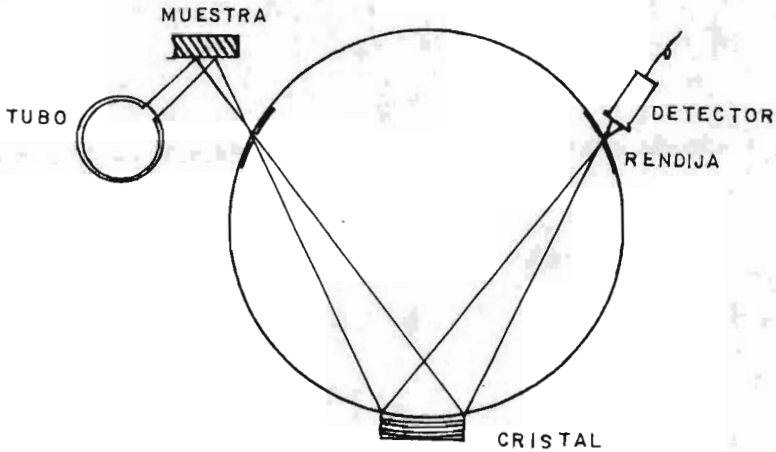


figura 5.1 (b)

Aplicación de la estadística a el análisis de fluorescencia de rayos X.

La intensidad neta de una radiación X característica emitida desde un elemento en una matriz se relaciona con la concentración de ese elemento. La correlación teórica entre la intensidad pico  $R_p$  de un elemento con su concentración  $C$ , es lineal y puede representarse por la ecuación:

$$R_p = m C + R_b$$

En donde  $R_p$  es la intersección de la curva con la ordenada y es llamada el valor de respuesta base,  $m$  es la pendiente de la curva - algunas veces llamada el factor de calibración y  $C$  es la concentración dada por:

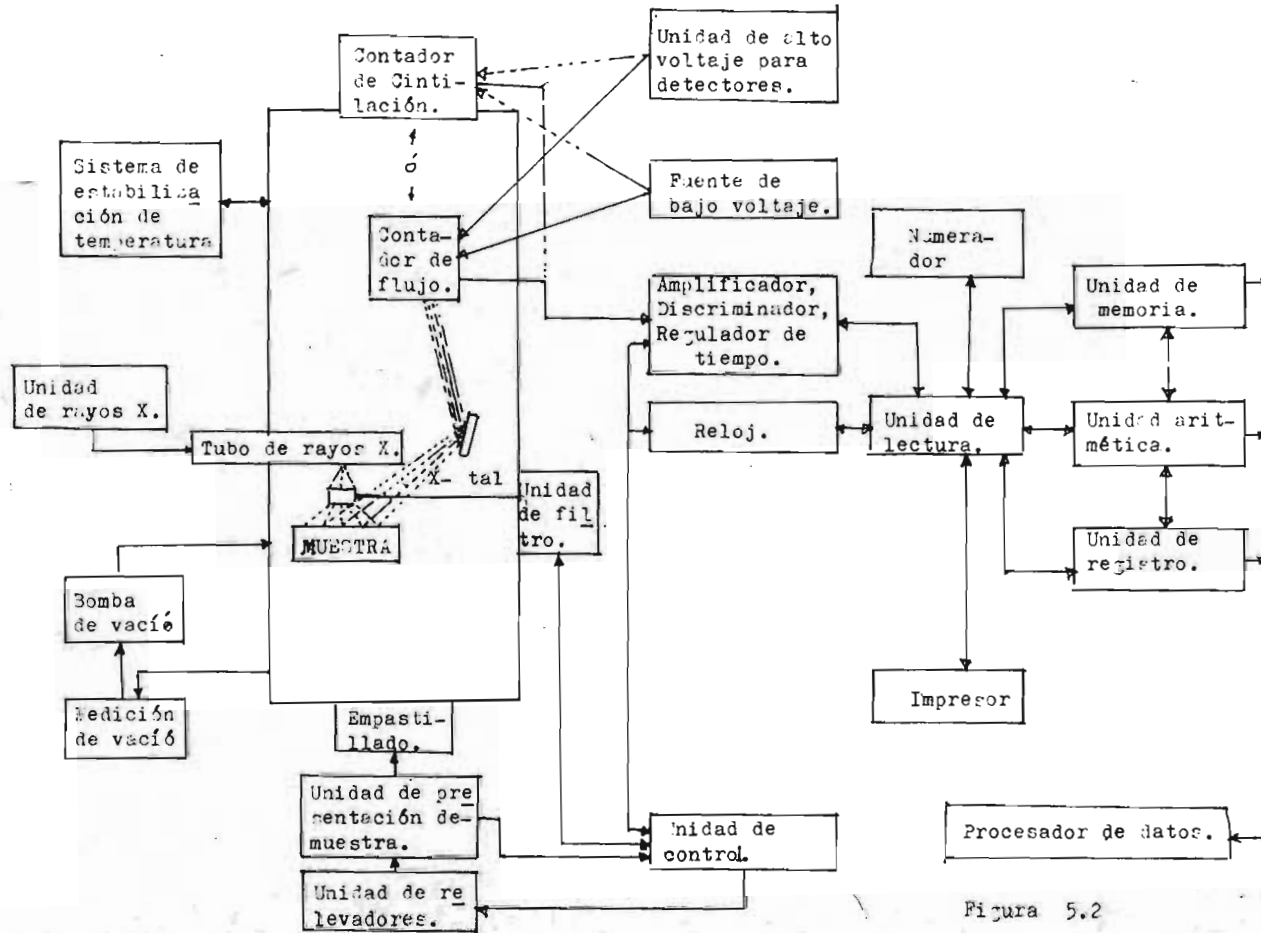


Figura 5.2

$$C = \frac{R_p - R_b}{m}$$

Mediante el uso standards el valor de  $m$ , para un cierto elemento en un tipo particular de matriz, puede ser determinado y cualquier concentración desconocida dentro de este rango de calibración puede ser determinada substituyendo los valores medidos de  $R_p$  y  $R_b$ , y el valor de " $m$ " determinado en la ecuación anterior. Teóricamente la intensidad neta ( $R_p - R_b$ ) es igual a la intensidad pico de una longitud de onda de un elemento en la matriz menos el valor verdadero de la intensidad base ( la intensidad medida a la misma longitud de onda usando condiciones idénticas a las de la medida del valor pico, pero donde el elemento analizado está ausente).

En la práctica el valor verdadero de la posición base nunca puede ser medido con precisión ya que el hecho mismo de que el elemento requerido está necesariamente ausente en el "blanco" o "testigo" significa que las características de la matriz testigo y la matriz de muestra son diferentes. La exactitud de la determinación de la concentración del elemento en la matriz es dependiente de la precisión de las medidas de los valores pico y base, así como de la veracidad del factor de calibración. Cada uno de estos parámetros está sujeto a ciertos errores aleatorios y sistemáticos los cuales como una primera aproximación definen a la precisión y la exactitud respectivamente, de la determinación. Los errores surgen de una o de varias fuentes de las cuales las más importantes son: la reproducibilidad del aparato, las interferencias de la matriz, y la naturaleza aleatoria de la emisión y detección de los rayos X. ( Esto no significa que sólo sean estas fuentes las importantes).

Distribución aleatoria de los rayos X.

En la medida de los rayos X, consistente en la determinación del número de conteos repetidos muchas veces, se puede ver que los valores obtenidos caen dentro de una distribución alrededor del valor verdadero  $N_0$ , siendo el número de medidas suficientemente grande, esta distribución se aproxima a una distribución de tipo normal:

$$f(N) = \frac{1}{(2\pi N)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(N - N_0)^2}{2N}\right)$$

El hecho de que el valor de N fluctuó alrededor de  $N_0$  hace posible verificar que estas fluctuaciones son normales (estadística mente). En la práctica el promedio  $\bar{N}$  es considerado una buena aproximación de  $N_0$ . En general, si muchos valores medidos N difieren por más de  $3\sigma$  de  $\bar{N}$ , significa que otras fuentes de variación diferentes a las normales están presentes.

Para el caso de la medida de los rayos X se debe prestar atención a la desviación standard de la velocidad de conteo, pero dado que:

$$N = R \cdot T$$

en donde T es el tiempo de conteo y R la velocidad de conteo, y dado que el error de la medida de T es insignificante y no presenta una distribución aleatoria, entonces:

$$\frac{\sigma(R)}{R} = \frac{\sigma(N)}{N}$$

Debe recordarse que la ecuación anterior es sólo una aproximación, y que cuando se requiera alta precisión para tiempos cortos de análisis, el error de la medida de T debe ser tomado en cuenta.

El hecho de que la desviación standard de alguna medida pueda ser relacionado con el número de conteos hecho, es útil dado que el error debido a la aleatoriedad de medida es el error limitante, entonces, la precisión se puede predecir. Más aún, cuando los errores sistemáticos como aquellos derivados de los efectos de matriz son despreciables, la exactitud de la medida puede ser también predicha simplemente del número de conteos hecho.

El error  $\epsilon$  puede ser obtenido de relacionar a la desviación standard absoluta  $\sigma_N$  a el valor de N:

$$\epsilon = \frac{N^{1/2}}{N} = \frac{1}{N^{1/2}} = \frac{1}{RT^{1/2}}$$

O en porcentajes:

$$\sigma\% = \frac{100}{N^{1/2}} = \frac{100}{RT^{1/2}}$$

La desviación standard de la velocidad de conteo es por tanto:

$$\sigma_R = \epsilon \cdot R = (R/T)^{1/2}$$

Se puede ver que al aumentar el tiempo de conteo el error disminuye siempre que el equipo permanezca estable durante este tiempo.

Alternativamente se puede decir que  $\sigma\%$  o  $\epsilon$  decrece al incrementarse N.

Elección de los métodos de medida de tiempo fijo o de conteo fijo.

Existen dos métodos para determinar la velocidad de conteo máxima, ya sea por la medida del tiempo requerido para coleccionar un número de pulsos o conteos ( método de conteo fijo, o "fixed count") designado por las letras F.C., o por la medida del número de conteos coleccionados en un tiempo preseleccionado ( método de tiempo fijo, o "fixed time") designado por las letras F.T. La elección particular del método depende de un gran número de circunstancias, pero en general el método de tiempo fijo es el más conveniente. Hay dos ventajas en el método de tiempo fijo: la primera práctica y la segunda es teórica- estadística. Prácticamente se ha demostrado que -- cuando se elige el conteo fijo para las medidas y se prueba con un número variable de medidas, el tiempo de la prueba puede llegar a ser demasiado grande, sobre todo tratándose de determinaciones que pueden estar fuera del rango de calibración del aparato. Este es - un factor particularmente importante en la programación y calibración de los espectrómetros automáticos de rayos X.

La segunda ventaja del método de tiempo fijo se puede ver claramente de la aplicación de las ecuaciones de la sección anterior, ya que al variar el número de medidas, tan sólo un par de - pruebas es necesario para apreciar la tendencia de aumento o disminución de la precisión en un tiempo corto preseleccionado. El siguiente ejemplo ilustra estas ventajas.

Ejemplo 5.1.

Se asume que la curva de calibración que se presenta en la figura- 5.3 ha sido preparada para cierto elemento sobre el rango de concentración de 0-1%, ignorando el punto base, la pendiente de la -



curva será a 100 c/seg %. Si se decide que la precisión ( $\sigma\%$ ) debe ser el 1% en el nivel de 1% de concentración, entonces  $1 \pm 0.01$ , por lo tanto será interesante estudiar los resultados de los métodos F.C. y F.T. en el rango del límite inferior. En el caso de el método de conteo fijo un tiempo de análisis de 1000 seg se requerirá en el nivel de 0.1% para dar una precisión de  $0.1 \pm 0.001\%$ . Más aún, en el caso del método de tiempo fijo,  $N=10^3$  en un tiempo de medida de 100 seg para dar una precisión de  $0.1 \pm 0.003\%$  en el mismo nivel. Generalmente será cierto que el analista preferirá sacrificar la precisión en el nivel más bajo del rango de concentración, a tomarse diez veces más tiempo para obtener una precisión que, relativamente hablando, es diez veces mejor que la del nivel de 1%.

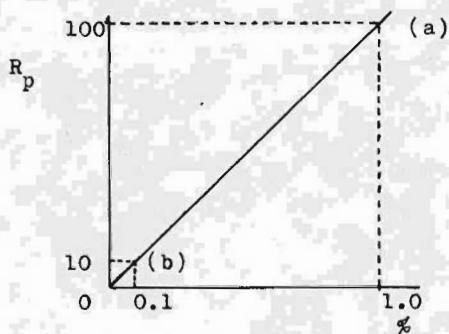


figura 5.3

Muestra:		Conteo Fijo:	Tiempo Fijo:
	%	1	1
	N	10,000	10,000
(a)	R	100	100
	T	100	100
	Resultado	$1 \pm 0.01$ ( 100 seg)	$1 \pm 0.01$ (100s)
	%	0.1	0.1
	N	10,000	1000
(b)	R	10	10
	T	1000	100
	Resultado	$0.1 \pm 0.001$ (1000s)	$0.1 \pm 0.003$ (100s)

Una ventaja del método de conteo fijo es que sí se requiere ha-  
 hacer corrección por tiempo muerto, ( que normalmente sí se requie-  
 re), cuando las correcciones por absorción se aplican, la correc --  
 ción del tiempo muerto se hace como se ilustra en el ejemplo sigui-  
 ente:

Ejemplo 5.2.

Si el tiempo muerto de un equipo es de 3 seg, este incremento es -  
 de 3 seg cuando N es  $10^6$ . Entonces, si  $10^6$  conteos son colectados-  
 en 23 segundos, el verdadero conteo será de :

$$\left( \frac{10^6}{23 - 3} \right) = 5 \times 10^4 \text{ c/seg.}$$

Cuando se emplean métodos de tiempo fijo los cálculos son -  
 ligeramente más complicados.

En la práctica la situación es invariablemente más complicada que ésta, ya que el límite del punto base no puede ser ignorado como se verá más tarde, por lo que se propone otro método para determinación de R, o mejor aún de  $(R_p - R_b)$ , siendo éste el método de tiempo fijo óptimo ( F.T.O).

El límite del error de conteo.

Es importante definir el punto en el cual la estabilidad del equipo se vuelve un factor importante. En general, el error aleatorio puede ser dependiente de la estadística de conteo, de la estabilidad del generador y tubo de rayos X y de otros errores inherentes al equipo. De la regla de adición de varianzas:

$$\epsilon_{\text{tot}} = (\epsilon_{\text{medida}}^2 + \epsilon_{\text{generador}}^2 + \epsilon_{\text{equipo}}^2)^{1/2}$$

Por medio del uso de espectrómetros de multicanales, la tercera variable puede ser reducida a proporciones insignificantes. En generadores de alta estabilidad es práctica común estabilizar independientemente el voltaje y la corriente a un mismo valor de precisión y la estabilidad combinada resultante suele ser del orden de tres veces este valor. Si por ejemplo, la estabilidad combinada fuera de 0.3%, sustituyendo este valor en la ecuación de  $\epsilon \propto \sigma$  se ve que es una pérdida de tiempo coleccionar más de  $3 \times 10^5$  conteos para una misma muestra, ya que excediendo este número el error del generador se vuelve el factor limitante.

Cuando la intensidad base tiene que ser tomada en cuenta, un tratamiento más complejo para calcular la desviación standard neta de la intensidad, a partir de las velocidades de conteo de los valores pico y base, tiene que emplearse. La desviación standard de la

intensidad neta puede derivarse de la desviación standard de la intensidad pico:

$$\sigma_p = \left( \frac{R_p}{T_p} \right)^{1/2}$$

y la desviación standard de la intensidad base:

$$\sigma_b = \left( \frac{R_b}{T_b} \right)^{1/2}$$

La desviación standard de la intensidad total se obtiene de la suma de las dos anteriores, según la regla de adición:

$$\sigma_d = (\sigma_p^2 + \sigma_b^2)^{1/2}$$

o también:

$$\sigma_d = \left( \frac{R_p}{T_p} + \frac{R_b}{T_b} \right)^{1/2}$$

Entonces la desviación standard relativa de la diferencia ( $R_p - R_b$ ) es:

$$\epsilon = \frac{\left( \frac{R_p}{T_p} + \frac{R_b}{T_b} \right)^{1/2}}{R_p - R_b}$$

Esta fórmula general puede ser adaptada para los tres métodos de medida más usados en la práctica: F.T., F.C. y O.F.T.

1.- Tiempo fijo:

$$T_p = T_b = T/2 \text{ con}$$

$T_p + T_b = T$  ( tiempo de conteo total)

$$\sigma_{F.T.} = (2/T)^{1/2} \cdot (R_p + R_b)^{1/2}$$

y para la desviación standard relativa:

$$\epsilon \% = \frac{100 \sqrt{2}}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{R_p + R_b}}{R_p - R_b}$$

2.- Tiempo fijo óptimo:

$$T_p + T_b = T; T_p / T_b = (R_p / R_b)^{1/2}$$

entonces:

$$\sigma_{F.T.O.} = 1/T^{1/2} \cdot \left( (R_p)^{1/2} + (R_b)^{1/2} \right)$$

$$Y \quad \epsilon \% = \frac{100}{(T)^{1/2}} \cdot \frac{(R_p)^{1/2} + (R_b)^{1/2}}{R_p - R_b}$$

$$o \quad \epsilon \% = \frac{100}{(T)^{1/2}} \cdot \frac{1}{(R_p)^{1/2} - (R_b)^{1/2}}$$

3.- Conteo fijo:

$$R_p T_p = R_b T_b = N$$

$$\sigma_{F.C.} = \frac{1}{T^{1/2}} (R_p + R_b)^{1/2} \cdot \left( \frac{R_p}{R_b} + \frac{R_b}{R_p} \right)^{1/2}$$

La magnitud de los errores relativos involucrados en el uso de estos métodos dependerá de la relación de las medidas de pico y base de la línea de análisis en cuestión. El siguiente ejemplo compara los errores obtenidos al aplicar estos métodos:

Ejemplo 5.3.

Tenemos  $R_p = 10,000$ ,  $R_b = 100$  y  $T=100$  seg.

Para F.T.O.:

$$\sigma_{F.T.O.} = \frac{1}{100^{1/2}} (10,000^{1/2} + 100^{1/2})$$

$$\sigma_{F.T.O.} = 11$$

Para F.T.:

$$\sigma_{F.T.} = (2/T)^{1/2} \cdot (R_p + R_b)^{1/2}$$

$$\sigma_{F.T.} = (2/100)^{1/2} \cdot (10,000 + 100)^{1/2}$$

$$\sigma_{F.T.} = 14.2$$

Para F.C.

$$\sigma_{F.C.} = 1/100^{1/2} \cdot 10,000^{1/2} \cdot 100 \cdot 0.1^{1/2}$$

$$\sigma_{F.C.} = 100$$

En este ejemplo se ve que  $\sigma_{F.C.} > \sigma_{F.T.} > \sigma_{O.F.T.}$ , que es una regla - que siempre se cumple.

Selección de los tiempos óptimos de conteo.

La ecuación para el cálculo de  $\sigma_{F.T.O.}$  relaciona el tiempo total requerido para obtener un cierto valor de  $\epsilon$ , con las velocidades de conteo de pico y base. Cuando se aplica esta fórmula en necesario calcular el tiempo total óptimo T dentro del tiempo gastado - en alcanzar la respuesta pico  $T_p$  y la base  $T_b$ . Por ejemplo, si -  $F_p = 10,000$  c/seg,  $R_b = 100$  c/seg y  $\epsilon = 0.1$  se requiere, se obtiene:

$$(T)^{1/2} = \frac{100}{0.1} \cdot \frac{1}{100-10}$$

$$T = 121 \text{ seg}$$

Substituyendo los valores arriba mencionados en las relaciones siguientes se tiene:

$$T_p + T_b = T \quad \text{y} \quad T_p/T_b = (R_p/R_b)^{1/2}$$

$$T_p = 110 \text{ seg}$$

$$T_b = 11 \text{ seg}$$

En la práctica no puede ser posible tener conteos de 110 y 11 segundos exactamente y en general uno puede elegir los tiempos más cercanos a los requeridos de acuerdo a las posibilidades de ajuste del equipo.

Estas mismas ecuaciones pueden ser usadas para comparar errores relativos de diferentes equipos.

Errores en el uso del método de relación.

En muchos casos se hace uso del método de relación en el cual, el tiempo requerido para acumular N conteos sobre un standard "S" es usado como el tiempo de medida para la muestra x. El valor medido  $N_x = R_x T_s$  sigue una distribución Gaussiana análogamente a  $R_x$  y  $T_s = N_s/R_s$ . El error  $\epsilon_R$  en  $N_x$  es:

$$\epsilon_R = \left( \frac{1}{N_s} + \frac{1}{N_x} \right)^{1/2} \cdot 100$$

o después de la substitución de  $N_s$  y  $N_x$  :

$$\epsilon_R = \frac{100}{(T_s)^{1/2}} \cdot \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_x} \right)^{1/2}$$

Dado que

$$\epsilon_R = \frac{100}{(N_S)^{1/2}} \cdot \left( 1 + \frac{R_S}{R_X} \right)^{1/2}$$

y siendo  $R_S$  del mismo orden de  $R_X$

$$\epsilon_R = \frac{100}{(N_S)^{1/2}} \cdot (2)^{1/2}$$

De cualquier manera el error de conteo siempre es mayor con los métodos de relación que con los de medidas absolutas, el error total del instrumento puede ser reducido ya que la variación a largo plazo se elimina y sólo influye la variación a corto plazo que es el factor limitante. Además la variación a largo plazo es usualmente difícil de predecir pero en la práctica se ha visto que es del orden de 2-5 veces la magnitud de la variación a corto plazo.

Selección del método de conteo absoluto o relativo.

La elección entre ambos métodos de conteo se debe hacer estableciendo el error total involucrado en cada método.

$$\epsilon_{\text{total}} = (\epsilon^2_{\text{conteo}} + \epsilon^2_{\text{equipo}})^{1/2}$$

Los errores pueden ser calculados para un caso típico, en el cual se asume que se usa un programa mixto de métodos de conteo absoluto y relativo en un espectrómetro secuencial automático, utilizando un



standard y al menos una muestra desconocida. Esto implica que el standard es medido de alguna manera y no se ha ahorrado tiempo usando medidas absolutas.

Se supondrá que el error del equipo es de 0.2% y que la variación a largo plazo es 2.5 veces la variación a corto plazo.

Ejemplo 5.4.

Caso 1  $R_{ps} = 100,000$  cps ,  $R_{px} = 81,000$  cps ,  $T_p = 10$  seg

Medida relativa:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{equipo}} &= \frac{0.2\%}{100} \\ \epsilon_x &= \frac{\epsilon_{\text{equipo}}}{1,000,000^{1/2}} \cdot \left( 1 + \frac{100,000}{81,000} \right)^{1/2} \\ \epsilon_x &= 0.1497 \\ \epsilon_{\text{total}} &= (0.04 + 0.0224)^{1/2} \\ \epsilon_{\text{total}} &= 0.25\% \end{aligned}$$

Medida absoluta:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{equipo}} &= 0.5\% \\ \epsilon_x &= \frac{100}{(810,000)^{1/2}} = 0.111 \\ \epsilon_{\text{total}} &= (0.25 + 0.012)^{1/2} \\ \epsilon_{\text{total}} &= 0.51\% \end{aligned}$$

En este caso es preferible el uso del método relativo.

Caso 2  $R_{ps} = 1000$ ,  $R_{px} = 810$ ,  $T_p = 10$  seg.

Medida relativa:  $\epsilon_{\text{equipo}} = 0.2\%$

$$\epsilon_x = \frac{100}{(10,000)^{1/2}} \cdot (1+1.24)^{1/2}$$

$$\epsilon_x = 1.4967$$

$$\epsilon_{\text{total}} = (0.04 + 2.24)^{1/2}$$

$$\epsilon_{\text{total}} = 1.51\%$$

Medida absoluta:

$$\epsilon_{\text{equipo}} = 0.5\%$$

$$\epsilon_x = \frac{100}{(8,100)^{1/2}} = 1.11$$

$$\epsilon_{\text{total}} = (0.25 + 1.23)^{1/2}$$

$$\epsilon_{\text{total}} = 1.22\%$$

En este caso la medida absoluta es preferible.

Error de conteo contra estabilidad.

Conociendo las propiedades de la estadística de conteo es posible verificar la operación del equipo y observar si la dispersión de los resultados va de acuerdo con la dispersión permitida.

De las medidas de reproducibilidad  $N_1$ , la desviación standard  $S = \sqrt{(N_1 - \bar{N})^2 / k - 1}$ , puede ser calculada y comparada con-

el error permitido de conteo. Normalmente  $\sigma_t$  debe ser igual a S si se dispone de un número suficiente de resultados. Lo mismo se aplica para la desviación standard relativa  $S/N = \epsilon_{st}$ .

Este procedimiento puede ser usado para determinar  $\epsilon_{equipo}$  de la siguiente manera: se standardizan las condiciones de medida, se escoge el valor mas bajo de  $\epsilon_{st}$  y se acumula un número suficiente de medidas. Si se restablecen completamente todos los parámetros de medida para cada determinación, el error total del equipo podrá ser determinado; si sólo se varían algunos de estos parámetros podrán determinarse sus errores correspondientes:

Error de conteo como una función total del número de impulsos.

Se puede notar que en muchos casos los resultados no se dan en velocidades de conteo  $R_1$  y  $R_2$  pero sí referidos a el número de pulsos acumulados en un cierto tiempo T.

Si se utiliza la misma medida de tiempo para la determinación de las intensidades de pico y base, el error queda determinado por:

$$\sigma_N = (N_p + N_b)^{1/2}$$

$$\epsilon_N = \frac{(N_p + N_b)^{1/2}}{N_p - N_b}$$

Y para las medidas relativas el error se transforma en:

$$\epsilon_{r_N} = \frac{1}{(N_{st})^{1/2}} \cdot \frac{(N_x)^{1/2}}{(1 + \frac{st}{N_x})}$$

Cuando se utiliza un registrador, los pulsos se acumulan en un integrador durante un tiempo  $2(TC)$ . La desviación standard relativa es entonces:  $\frac{100}{(2 R (TC) )^{1/2}} \%$

en la cuál (TC) es la constante de tiempo elegida.

#### Efecto de las matrices.

Errores en el análisis por rayos X.

La base de la espectrometría fluorescente de rayos X cuantitativa, es encontrar o identificar a un cierto elemento en una mezcla de elementos (matriz) a partir de la medida de intensidad de una de sus líneas características estimando así la concentración de dicho elemento. Mediante el uso de un cierto número de materiales standard, puede ser construída una curva de calibración en la cual la respuesta máxima de una línea característica conveniente, es correlacionada con la concentración del elemento en cuestión. En la figura 5.4 se ilustra un caso típico donde la máxima velocidad de conteo ( $R_p$ ) de un rango de concentraciones ( del 1 al 6 ), se grafican contra la concentración de un cierto elemento i.

Por conveniencia la curva de calibración, es decir sus parámetros, se pueden relacionar en forma de una ecuación lineal.

$$y = mx + c$$

$$(R_p)_i = m_i (i\%) + (R_b)_i$$

$$(i\%) = \frac{(R_p)_i - (R_b)_i}{m_i}$$

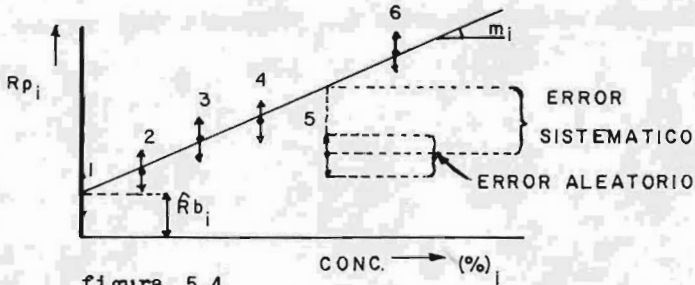


figura 5.4

Se puede ver que la pendiente de la curva ( $m$ ) es igual a el número de conteos por segundo por ciento y esto puede ser usado como un factor de calibración para el elemento en esa matriz específica. Una vez que la pendiente ( $m$ ) ha sido establecida a partir de los standards, la respuesta pico menos la última respuesta base pueden ser divididas por ( $m$ ) para obtener la concentración del elemento en una matriz desconocida pero similar.

Si una curva fué hecha en la práctica por un operador experimentado usando una serie de standards completamente homogéneos, se encontrará, repitiendo cada medida un cierto número de veces, un cierto grado de dispersión en los datos estimados. Esta dispersión se debe a ciertos errores casuales o aleatorios asociados con cada medida y definirá la precisión de la medida. Los errores aleatorios

surgen de un número de fuentes de las cuales las más importantes son: estimaciones estadísticas, estabilidad del generador y tubo de rayos X y otros errores debidos al funcionamiento del equipo.

En la práctica se encuentran datos que quedan fuera del promedio de la curva de calibración aún para la dispersión permitida, por ejemplo el punto 5 de la figura anterior está muy abajo de la intensidad para ser conveniente para el promedio de la curva. Es aparente que un tipo de error diferente está presente en esta medida, puesto que un factor de pendiente completamente diferente está asociado con él. Este error es un error sistemático, un ejemplo típico de un error de este tipo podría ser simplemente el resultado de datos analíticos erróneos sobre un standard, aunque si un standard lo es verdaderamente, por definición su composición debe ser exactamente conocida. Suponiendo que todos los standards estan libres de errores significativos analíticos, la fuente principal de errores sistemáticos en espectrometría de rayos X es la muestra misma y el equipo. Es importante establecer la magnitud de los errores individuales y tener algún control sobre cada uno de ellos. En la práctica de la espectrometría fluorescente de rayos X, el error debido al equipo se reduce a tal grado que el error debido a las estimaciones estadísticas es el error limitante dentro de un cierto rango de estabilidad y bajo una cierta combinación del generador y tubo de rayos X. También debemos interesarnos en el control de los errores sistemáticos de tal manera que estos también puedan ser reducidos de manera que el error de estimación sea aún el limitante. Una vez más los errores sistemáticos de equipo pueden ser controlados dentro de ciertos

límites empleando convenientes características de diseño y comprobando que el equipo funcione dentro de estos límites de diseño, de esta manera sólo errores sistemáticos residuales debidos a la muestra serán importantes. Estos errores sistemáticos residuales debidos a la muestra son llamados efectos de matriz.

En el siguiente cuadro se muestran agrupados los errores antes mencionados.

Fuentes de error en espectrometría  
fluorescente de rayos X.

	Estimaciones estadísticas ( dependen sólo - del tiempo)
Errores aleatorios	Estabilidad del generador y tubo de rayos X- ( aprox. 0.1%)
	Errores de equipo ( menor a 0.05%)
	Absorción (100%)
	Error de muestra Acrecentamiento (10%)
Errores sistemáticos	Efectos de partícula (100%)
	Estado químico (5%)
	Errores de equipo ( menor a 0.05%)
Desviación standard de medida ( $\sigma$ ) <sup>2</sup> = ( suma de desviaciones standard individuales)	
$\xi_{total} = \left( \underbrace{\xi_{estimación}^2 + \xi_{generador}^2 + \xi_{equipo}^2}_{aleatorios} + \underbrace{\xi_{muestra}^2 + \xi_{equipo}^2}_{sistemáticos} \right)^{1/2}$	

Los efectos de matriz se pueden dividir en dos grandes categorías: - interacciones elementales y efectos físicos. Cada una de éstas se puede subdividir en dos teniendo así cuatro tipos básicos de efectos de matriz que han sido descritos de manera panorámica en el tema sup. IV de este trabajo.

Analisis cuantitativo.

Hasta ahora hemos discutido los errores aleatorios y sistemáticos que pueden producirse durante un análisis, ya sean del equipo o de la muestra a ser analizada, y es el propósito de esta sección discutir los métodos de que se dispone para reducir estos errores hasta un valor aceptable, El primer problema es definir un valor aceptable. Las técnicas instrumentales son invariablemente aceptadas por una razón solamente, siendo ésta la velocidad inherente al método instrumental comparado con las técnicas húmedas clásicas. Ya que prácticamente todos los instrumentos analíticos son tan sólo dispositivos de comparación rápidos, versátiles y frecuentemente muy caros, casi siempre se recurre al uso de standards analizados químicamente o sintetizados. Básicamente ningún dato obtenido por una técnica instrumental puede ser más exacto que aquel del standard con el cual es comparado, de cualquier manera los errores aleatorios del análisis químico pueden ser reducidos por interpolación gráfica o matemática. Una gráfica de calibración es inherentemente más precisa que sus puntos individuales. Es frecuentemente impráctico empezar por analizar errores de medidas básicas de peso, volumen etc., y uno debe invariablemente aceptar ya sea el standard química



mente analizado como el límite último de exactitud obtenible, o fijar una tendencia parecida de la información la cual puede o no ser de exactitud comparable.

Los límites de la exactitud obtenible con métodos de análisis químico es inevitablemente un punto de algunas conjeturas, y usualmente los mejores y más reproducibles datos son aquellos disponibles de pruebas analíticas de multi-laboratorio y multi-muestra. Según algunos datos recientes publicados por "British Standard Methods" se puede asumir que la exactitud de un buen análisis químico es de el orden de 0.2% para una determinación doble entonces un valor razonable usando una técnica instrumental es un coeficiente de variación de alrededor de 0.15%. El espectrómetro de rayos X moderno-utilizando algún procedimiento analítico de relación o referencia puede dar esta precisión con cierta facilidad, y el problema de el-espectroscopista de rayos X es emplear un método cuantitativo el cual reduzca los efectos de matriz de tal manera que estén por debajo de este valor.

El número de métodos y procedimientos que han sido adoptados en la espectrometría fluorescente de rayos X es muy grande, esto es fácilmente verificado por el estudio de las publicaciones anuales referentes a las aplicaciones de esta técnica. Los procedimientos de análisis cuantitativo pueden ser convenientemente divididos en diferentes categorías, en la tabla número 5,1 se presenta dicha clasificación indicando con "x" el efecto que es eliminado en cada método y con (x) cuando este efecto no es totalmente eliminado. Puede verse inmediatamente que ningún método puede ser aplicado universalmente y que debe escogerse una combinación de procedimientos que se

adapten a una situación en particular. Con el fin de eliminar los efectos de variación del instrumental a largo plazo, la comparación debe ser siempre hecha con alguna forma de standard, siendo este de la forma de bloque sólido de material guardado permanentemente en una de las posiciones de análisis o quizá como un canal de referencia especial construido del equipo. En lo concerniente a los efectos de matriz se puede ver que se dispone de muchos métodos para eliminar absorción y efectos de acrecentamiento, pero sólo las técnicas de solución pueden eliminar los cuatro efectos al mismo tiempo. Sólo cuando se trabaja con rangos de concentración limitada en series de materiales químicamente similares es posible normalizar las condiciones experimentales a tal grado, que estos efectos disruptivos pueden ser eliminados por la elección de standards.

Uso de standard.

Standard externo.- En el análisis de un elemento en particular, que está presente en una serie de muestras en un rango de concentración muy amplio, se puede ver que los efectos de matriz pueden ser tales que ocurra una amplia desviación de la linealidad sobre el amplio rango de concentraciones, se consideran rangos adecuados donde para todos los intentos y propósitos, la velocidad de conteo-correlacionada a la concentración puede ser tomada como lineal. También es necesario tener suficiente sensibilidad ( rapidez de cambio de velocidad de conteo con la concentración ) y donde los bajos rangos de concentración pueden resultar completamente inútiles. Por es

TABLA 5.1

Metodos de análisis cuantitativo  
por rayos X.

Corrección

Método	Absorción	Acrescen- tamiento	Tamaño de Partícula	Densidad	Variación del equipo a largo plazo
<b>Standards</b>					
a) Externo (rango limitado, usan do materiales similares)	x	x	x	x	x
b) Interno (diferente elemento)	x	x	-	-	x
c) Interno (mismo elemento)	x	x	-	-	x
d) Línea dispersa de tubo (coherente)	x	-	-	-	x
e) Línea dispersa de tubo (incoherente)	x	-	-	(x)	x
<b>Dilución</b>					
a) Adición de gran cantidad de absorbente bajo	x	x	(x)	x	x
b) Adición de una pequeña cantidad de absorbente alto	x	x	-	-	-
c) Solución líquida	x	x	x	x	-
d) Solución sólida	x	x	x	x	-
<b>Pastillas</b>					
a) Baja presión (1-5 $\text{ton/in}^2$ )	-	-	-	x	-
b) Alta presión (50 $\text{ton/in}^2$ )	-	-	(x)	x	-
<b>Corrección matemática.</b>					
a) Empírica	x	x	-	-	-
b) Semiempírica	x	x	-	-	-
c) Corrección usando datos obte nidos de otras medidas	x	-	-	-	-
Película delgada	x	x	-	-	-

ta razón es difícil dar una regla sobre el rango en el cual los efectos de absorción y acrecentamiento pueden ser considerados despreciables, pero en general, si el rango de el coeficiente másico para la longitud de onda requerida no excede 5 % y dada una variación de la concentración de elementos acrecentadores menor al 5%, podrán obtenerse curvas lineales. Cuando estas circunstancias existen, las curvas de calibración cubriendo el rango requerido pueden ser construídas a partir del uso de standards externos que son analizados químicamente. Esta situación se presenta frecuentemente cuando se analizan elementos menores, de concentración  $< 5\%$ , o rangos de concentración menores para elementos mayores de la muestra, teniendo cuidado de preparar a la muestra y los standards en la misma manera, pueden ser analizados exitosamente. En el caso de polvos debe tenerse mucho cuidado de asegurarse de que la muestra y el standard tengan la misma distribución de tamaño de partícula ya que diferencias sistemáticas son muy comunes entre muestras de rutina y standards que han sido preparados sintéticamente a partir de productos químicos comerciales. Estos productos químicos son preparados frecuentemente por precipitación y en consecuencia tienen un tamaño de partícula muy fino. Variaciones debidas a tamaño de partícula y densidad pueden ser minimizadas elaborando pastillas de la muestra por medio de alta presión. Este procedimiento relativamente simple a menudo da resultados excelentes en matrices complejas, teniendo cuidado siempre de la reproducibilidad de la técnica de empastillado.

Las soluciones pueden ser analizadas a menudo con gran facilidad por comparación directa con standards externos debido a la fa-

cilidad de preparar soluciones standard. Es muy fácil checar la ausencia de efectos de absorción o acrecentamiento por medio de la dilución de la solución standard de mayor concentración en el rango, por un factor de dos, con solvente puro, lo cual dará una caída en la respuesta pico por la misma cantidad.

Standard interno (elemento diferente).- Ya que los efectos de absorción y acrecentamiento son causados por interferencias originadas por la proximidad de las líneas características y esquinas de absorción, una manera posible de eliminar estos efectos es añadir un standard interno teniendo una longitud de onda que es afectada de manera similar como la longitud de onda analizada. De esta manera conociendo la concentración de la sustancia añadida por medio de la relación de las velocidades de conteo debidas a el elemento analizado y standard, y siendo esta proporcional a la relación de los mismos elementos podemos conocer la concentración del elemento analizado. Este es un método utilizado comunmente en soluciones, ya que en muestras de estado sólido, la adición del standard interno afecta a la densidad y a la distribución del tamaño de partícula. Este método es excelente para la determinación de elementos simples en mezclas multicomponentes, pero es muy tedioso para la determinación de muchos elementos en la misma muestra.

Standard interno (mismo elemento).- Cuando un standard adecuado no puede ser encontrado, es posible usar al elemento a ser determinado como su propio standard interno y algunas veces es más conveniente que el uso de un elemento diferente. Dada la relación "concentración/velocidad de conteo" lineal, la velocidad de conteo neta de un

elemento es proporcional a su concentración, y la adición de más de ese mismo elemento puede causar que la velocidad de conteo se incremente proporcionalmente. Se puede ver primero que la velocidad de conteo neta  $(R_p - R_b)$  es proporcional a la concentración inicial  $C_1$ . Por la adición de  $C_2$ , el elemento analizado tiene una nueva concentración de  $(C_1 + C_2)$ , entonces la velocidad neta de conteo se incrementa a  $(R_p - R_b)_2$  entonces:

$$\frac{(R_p - R_b)}{(R_p - R_b)_2} = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

De donde  $C_1$  puede ser deducida. Este método es extremadamente útil para la determinación de elementos simples en matrices muy complejas., ya que no se necesita saber nada respecto a los otros elementos presentes en la muestra. Para obtener resultados reproducibles es deseable que  $C_2$  sea del mismo orden de  $C_1$  de otra manera la dispersión experimental de la medida de  $R_p$  puede influir sobre la pendiente de la curva, la cual puede dar valores erróneos de  $C_1$ . Este método es utilizado para concentraciones menores a 5% y es común repetir las adiciones del standard varias veces para "chechar" la linealidad de la curva de calibración. Otra vez es importante verificar que el tamaño de partícula sea el mismo que el de la muestra cuando se trate de polvos.

Uso de líneas dispersas de tubos de rayos X.- Una muestra emitirá no sólo líneas características de fluorescencia de los elementos presentes sino que también rayos X primarios del espectro del tubo difractados. Esta difracción puede deberse a dispersión coherente -

o incoherente según se ha visto. Las intensidades relativas de las líneas difractadas son igualmente dependientes de la posición de la muestra y de la corriente del tubo de rayos X. Entonces la razón de intensidad de una línea característica a la línea difractada del tubo de rayos X, es bastante insensible a los errores instrumentales. Como el poder de dispersión de la matriz se relaciona a su número atómico promedio y a su densidad, debe ser posible elegir una línea difractada del tubo, en una parte de el espectro continuo difractado para actuar como un standard interno para corregir los efectos de absorción de la matriz de muestra, o directamente con la intensidad de fluorescencia emitida. Para un elemento y un instrumento dados, la intensidad de fluorescencia  $I_f$  es proporcional a  $1/\mu$ , donde  $\mu$  es el coeficiente de absorción másico de la matriz (incluyendo absorciones primaria y secundaria) es decir es proporcional a  $Z^{-4}$ . Las intensidades de las líneas coherentes son proporcionales a el cuadrado del poder de dispersión de la matriz, el cual es dependiente de  $Z$ , e inversamente proporcional a  $\mu$  y a  $Z^4$ . La intensidad de difracción  $I_b$  es entonces proporcional a  $Z^{-2}$ , o sea:

$$\frac{I_b}{I_f} \propto Z^2$$

Esta relación es sólo válida cuando las líneas fluorescentes y difractadas bajo consideración tienen substancialmente las mismas longitudes de onda. Esta relación es menos dependiente de la composición de la matriz que  $I_f$  por sí sola.

La intensidad de la difracción incoherente es también depen

diente de la longitud de onda primaria y se incrementa al decrecer el número atómico y al decrecer la longitud de onda. Las difracciones coherentes e incoherentes dependen de la estructura electrónica de los átomos pero de diferente manera.

También se ha propuesto que la relación de las intensidades de la difracción coherente a la incoherente puede ser usada para el análisis químico de elementos ligeros en una matriz moderadamente ligera.

#### Técnicas de dilución

Cuando se trata con muestras en que el elemento a analizarse encuentra en alta concentración, tales como en materiales geológicos se ha probado con gran éxito diluir las muestras con el objeto de que las interferencias producidas por los demás elementos presentes en la muestra disminuyan. Ya que el grado de acrecentamiento es proporcional a la concentración del elemento acrecentador, es de esperarse que la adición del diluyente inerte a la matriz reduzca los efectos de acrecentamiento.

Una desventaja del método de dilución es que el mezclado completo es absolutamente vital. El grado de mezclado es mejor logrado usando el diluyente como solvente para la muestra, ya sea como soluciones acuosas o soluciones ácidas, o haciendo soluciones sólidas por fusión. De esta manera es posible eliminar no sólo los efectos de absorción, acrecentamiento y densidad sino también los efectos debidos al tamaño de partícula. La elección de solvente debe ser desde luego determinada por las propiedades químicas de la



muestra. Una desventaja fundamental es que la dilución necesariamente reduce el número de átomos irradiados por unidad de volúmen con una correspondiente pérdida en intensidad.

Técnica de película delgada.

Los efectos de absorción en la muestra analizada disminuyen tanto como la suma de las longitudes de trayectoria de las radiaciones primaria y secundaria decrecen. En términos generales se puede decir que la absorción misma de la muestra se vuelve despreciable y por lo tanto la intensidad de cualquier elemento es directamente proporcional a su concentración, entonces, para cualesquier dos concentraciones  $C_1$  y  $C_2$  del mismo elemento:

$$\frac{C_1}{C_2} = K \frac{I_1}{I_2}$$

Donde  $I_1$  e  $I_2$  son las intensidades correspondientes,  $K$  es una constante para el elemento medido, bajo condiciones específicas instrumentales. Una película delgada puede ser preparada simplemente evaporando una solución de la muestra sobre una película de "mylar" o papel filtro, y si se requiere un standard interno, éste puede ser añadido simplemente salpicando un volúmen conocido de la solución standard sobre la película con una micropipeta. Una desventaja de esta técnica es que la intensidad disponible decrece, y para determinación de concentraciones menores es impráctica. Además a menudo es muy difícil preparar películas delgadas de espesor constante por lo que no se obtienen análisis cuantitativos muy exactos.

Correcciones matemáticas.

Desde los primeros días de la espectrometría de fluorescencia de rayos X se han tratado de emplear procedimientos de corrección matemática de matrices. Recientemente el crecimiento y desarrollo de la tecnología de computación ha dado nuevos ímpetus a la aplicación de procedimientos de corrección matemática y se han desarrollado nuevas investigaciones en torno al análisis de matrices de multielemento en vista del mayor consumo de tiempo de las técnicas de adición de standard o dilución. Los métodos disponibles de corrección matemática no son capaces de eliminar efectos de tamaño de partícula y esto debe tenerse en mente particularmente en el análisis de elementos ligeros en muestras de polvos. Con ciertas excepciones la mayoría de los analistas han preferido el empleo de relaciones puramente empíricas, la mayoría basadas en métodos de regresión múltiple o factores de influencia.

Los efectos de absorción y acrecentamiento producen una desviación positiva o negativa de la curva de intensidad contra la concentración del elemento analizado. En el método del factor de influencia se obtienen correlaciones de la concentración del elemento analizado con la concentración del elemento disturbante afectada por un factor de influencia.

Una desventaja del método de el factor de influencia es que las correlaciones son proporcionales a las concentraciones desconocidas del elemento disturbante. De cualquier manera la corrección puede ser tomada como proporcional a la intensidad medida del elemento disturbante, si estas intensidades no son influidas por los -

cambios de concentración de otros elementos presentes en la muestra Método de corrección de absorción.- Muchas de las interferencias de matriz que se encuentran en espectrometría fluorescente de rayos X se deben simplemente a las variaciones en los coeficientes de absorción másica de los elementos que forman la matriz. Ya que se conocen los valores de los coeficientes de absorción másica, con razonable exactitud para la mayoría de los rangos de longitud de onda, surge la pregunta de si las correcciones de absorción pueden o no aplicarse directamente.

En principio, una ecuación que relacione a la intensidad total con las intensidades de cada uno de los elementos y sus matrices de absorción puede ayudarnos a estimar la importancia de las variaciones de la matriz de absorción y a calcular las intensidades. Una ecuación de este tipo puede resultar muy extensa al integrar sobre todo el espectro primario. Si el término de absorción secundario domina y el término de absorción primaria puede ser despreciado, entonces los cálculos se hacen mucho más simples. Si el término de absorción primaria no puede ser despreciado, puede ser posible reemplazar a la excitación de todo el espectro primario con aquella debida a una longitud de onda efectiva hipotética. La ecuación a que se llega es:

$$I_{js} = C_j \cdot I_{jp} \frac{\mu_p}{\mu_s}$$

Cuyo desarrollo matemático no se presenta por no ser de interés en este trabajo, (ver "Practical X ray Spectrometry")

Donde  $I_{js}$  e  $I_{jp}$  son las intensidades respectivas para el elemento  $j$  en la muestra y como elemento puro,  $C_j$  es su concentración,

y  $\mu_p$  y  $\mu_s$  son los coeficientes de absorción de la matriz para el elemento puro y la muestra.

Si las intensidades medidas en las muestras son multiplicadas por la relación de sus respectivas  $\mu_s$  y  $\mu$ , al graficar los valores obtenidos se obtendrá una curva de calibración aproximadamente lineal, corrigiéndose así cualquier desviación de la linealidad que hubiera existido anteriormente.

Desafortunadamente no es posible calcular la matriz  $\mu$  antes de que la composición de la muestra sea conocida, pero frecuentemente este valor puede ser medido directamente en un experimento independiente.

Otra posibilidad es correlacionar al poder de dispersión de una muestra para radiación coherente e incoherente con la matriz y usando estos datos corregir las variaciones en la matriz de absorción.

Preparación de muestra para el análisis espectrométrico de fluorescencia de rayos X.

Clasificación de las muestras.

Ya que la espectrometría de rayos X es esencialmente un método comparativo de análisis, es de gran importancia que todos los standards y las muestras se presenten a el espectrómetro de una manera idéntica y reproducible. Cualquier método de preparación de muestras debe producir especímenes los cuales sean reproducibles, y para un cierto rango de calibración, tendrán propiedades físicas similares incluyendo el coeficiente másico de absorción, densidad y tamaño de partícula.

Además el método de preparación de muestras debe ser rápido y barato y no debe introducir errores sistemáticos apreciables, por ejemplo, la introducción de trazas de elementos contaminantes en el disolvente. En general las muestras se pueden clasificar en tres categorías principales:

1) Muestras que puede ser analizadas directamente después de un simple pre-tratamiento tal como empastillado o pulido de superficie. Por ejemplo, muestras homogéneas de polvos, bloques de metales etc.

2) Muestras que requieren pre-tratamiento importante. Por ejemplo muestras heterogeneas, muestras que requieren dilución de matriz para eliminar efectos interelementales y muestras que presentan efectos de tamaño de partículas.

3) Muestras que requieren tratamiento especial. Por ejemplo - muestras de tamaño reducido, muestras que requieren concentración - o separación previa y muestras radioactivas.

En este capítulo sólo trataremos: la primera categoría, ya - que es el tratamiento que se emplea en el análisis espectrométrico-automático, y la segunda categoría, que es comunmente empleada en - análisis espectrométrico semiautomático. Siempre nos referimos a - polvos por ser de interés en la industria del cemento.

Tratamiento de muestras de polvos (primera categoría).

Cuando los polvos no son afectados por limitaciones en el ta - maño de partícula en método más rápido y simple de preparación es - prensarlos directamente en pastillas de densidad constante, con o - sin el uso adicional de agente ligante. En general, para polvos con partículas de tamaño menor a 50 micras de diámetro (300 mallas) las muestras se pueden empastillar a presión de 2 a 5 ton/in<sup>2</sup>.

Cuando las propiedades de atracción mutua de el polvo son pobres, - presiones mayores de hasta 50 ton/in<sup>2</sup> pueden ser empleadas o en ca - sos extremos se puede hacer uso de algún agente ligante. En el empas - tillado a alta presión en un molde, o directamente en un recipiente de muestra, a menudo puede fracturarse la pastilla siguiendo a la - disminución de la presión del molde. La fracturá es debida a una pe - queña deformación del molde bajo presión y puede ser eliminada pre - sionando el polvo en un molde, el cual no se deforme bajo la alta - presión.

Algunas veces es necesario añadir un agente ligante antes - del empastillado y la elección de este agente ligante debe ser he -

cha con mucho cuidado. Así como debe tener buenas propiedades de atracción mutua, el agente ligante debe estar libre de elementos contaminantes y debe tener baja absorción ( a menos que por alguna razón el coeficiente másico de absorción de la matriz deba ser incrementado). Debe también ser estable bajo condiciones de vacío e irradiación, no debe introducir por sí mismo interferencias interelementales significativas. De el gran número de agentes ligantes que han sido exitosamente empleados, probablemente los más útiles sean; la etil celulosa, el alcohol polivinílico, la lucita, la urea y el almidón. El uso de un agente ligante invariablemente decrece la absorción total de la matriz y entonces la dilución de la muestra con cierta cantidad de agente ligante no significa necesariamente que la sensibilidad de cierto elemento decrezca en una cantidad equivalente. Frecuentemente la adición de una o dos partes en volúmen de agente ligante cuidadosamente elegido produce una ligera o nula diferencia en la absorción de el medio. La adición de agente ligante puede bajar el número atómico promedio de una muestra significativamente con un incremento en el poder de dispersión de la muestra. Entonces la adición de agente ligante a menudo incrementa la radiación base de una muestra y esto puede hacerse importante en la determinación de pequeñas cantidades de elementos que tengan longitudes de onda menores a un angstrom. En consecuencia, usualmente es mejor usar la menor cantidad de ligante mezclado con la muestra y agregar ligante adicional en la parte posterior de la muestra para darle resistencia extra. Esta técnica ha sido usada exitosamente cuando la cantidad disponible de muestra es pequeña para darle a la pastilla suficiente resistencia mecánica. También-

pueden elaborarse pastillas rodeadas por anillos o sobre recipientes metálicos debidamente elegidos.

Tratamiento de muestras de polvos (segunda categoría).

El análisis de polvo es invariablemente más complejo que el de bloques de metales, ya que además de las interferencias interelementales y la heterogeneidad, también son importantes los efectos de tamaño de partícula. Los efectos de tamaño de partícula y falta de homogeneidad pueden ser eliminados por medio de la pulverización fina y el empastillado a alta presión, a menudo los efectos no pueden ser eliminados completamente por que algunos compuestos muy duros presentes en una matriz particulada no pueden ser quebrados. Estos efectos producen errores sistemáticos en el análisis de materiales específicos tipificados por compuestos silicosos en escorias, sinterizados y ciertos minerales. La mejor manera de eliminar completamente estos efectos es emplear la técnica de fusión basada en el método de Claisse. La técnica original de Claisse consistía en fundir la muestra con bórax y fundente dentro de un molde sólido, pero se han hecho muchas variaciones al método original, de las cuales la más importante es el uso de tetraborato de litio, tiene la ventaja de tener un número atómico menor que el correspondiente a la sal de sodio y si se usa con carbonato de litio, con el cual forman una mezcla eutéctica, cuando la relación es de 6: 1, se tiene un punto de fusión menor que el de bórax. Estas mezclas fundidas de borato de litio-carbonato de litio, son un poco higroscópicas y deben ser almacenadas en envases bien cerrados. La fusión se lleva a cabo



a 800-1000 °C sobre un crisól hecho de, por ejemplo, platino, níquel o vidrio. Cada uno de estos materiales tiene ciertas características que ofrecen pero todos sufren la desventaja de que la mezcla tiende a adherirse a las paredes del crisol y es imposible efectuar una recuperación completa de la mezcla fundida. El uso de crisoles de grafito elimina en gran parte este problema, pero probablemente el mejor medio de eliminar esta dificultad es usar un crisol de platino + 3 % oro. Esta aleación es apenas humedecida por la fusión de mezclas de borato, eliminandose la incrustación de la mezcla y facilitando la limpieza del crisol. La fuente de calor es usualmente un horno-mufla de laboratorio o simplemente un quemador Meeker, otros métodos más sofisticados se han probado, de los cuales el más prometedor es el horno de micro-ondas. Utilizando este último dispositivo, el tiempo de fusión más el de reacción es de menos de tres minutos, utilizando un proceso totalmente automático

Todas las técnicas de fusión de perlas sufren de la limitación de que el proceso de recocido puede tomar varias horas para completarse, este tiempo puede ser reducido preparando perlas muy delgadas, o por manejo muy especial de la perla.

La pérdida de tiempo puede ser casi completamente eliminada por medio de la pulverización de la perla, e inmediatamente después de la fusión empastillando el polvo resultante a alta presión.

Muchos de los problemas y fallas encontradas en la preparación de perlas fundidas se deben a la falta de apreciación del proceso químico que ocurre mediante el proceso de fusión. Esencialmente el propósito de la fusión es, primero completar la reacción de los compuestos presentes en la muestra con la mezcla de fusión



Las técnicas de análisis en sólidos tanto como las de soluciones líquidas sufren de la desventaja fundamental de la alta dilución y el incremento de la línea de difracción base.

Una gran ventaja de el método de solución sólida sobre el método de solución líquida es que no se requieren ventanas de celda y las condiciones de vacío pueden ser aún empleadas.

Usualmente las técnicas de fusión se emplean en la industria del cemento para el análisis de clinker y cemento y se llevan a cabo por vía semiautomática, ya que no se requieren más de dos análisis diarios de estos materiales, cuando las condiciones de operación en la fábrica son normales y se llevan a cabo muestreos periodicos, a intervalos de unos, cuantos minutos, por vía automática del material-crudo en pastillas de polvo prensado.

## C A P I T U L O VI

### REGULACION AUTOMATICA DE MEZCLA DE MATERIAS PRIMAS

Introducción

Bases químicas

Condiciones generales para la automatización de la  
regulación de mezcla de harina cruda

La computación en los sistemas de control de mezcla  
de materias primas

Métodos para el cálculo de proporcionamiento por -  
computación

## C A P I T U L O VI

### Regulación automática de mezcla de materias primas

#### Introducción.

Una de las tareas más trascendentales de la automatización en fábricas de cemento, consiste en disponer siempre para el horno rotatorio de una harina que en su composición química se desvíe sólo un mínimo de ciertos valores teóricos a elección, por ejemplo: standard de cal, módulo de silicato y módulo de alúmina.

Cuanto más homogénea sea la harina cruda, ya después del molino, tanto mejor se conseguirá esta tarea.

Mientras que exista libertad en la elección de los componentes se pueden considerar otros factores, por ejemplo, combinaciones poco costosas de componentes o explotación óptima de la cantera.

Otra tarea también importante, consistiría en concebir la regulación de la mezcla de tal forma que se puedan regular sistemas con hasta cuatro componentes principales, sin que se necesite saber exactamente la composición química de los componentes.

Antiguamente el cálculo de proporcionamiento de materia prima para la elaboración del cemento se llevaba a cabo manualmente. Los métodos manuales son lentos, tediosos e inexactos, por lo cual han sido desplazados por métodos más modernos que ofrecen mayor precisión y que debido a su complejidad sólo pueden ser aplicados mediante el uso de la computadora electrónica.

Algunos métodos manuales han sido explicados en el tema suplementario V.

Bases químicas <sup>1</sup>.

Con base en laboriosas investigaciones, se logró encontrar una relación para la composición de el crudo del cemento Portland, que fué la siguiente:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.7 \text{ a } 2.2$$

Se denominó esta relación "Modulo Hidráulico". Para el cemento natural el módulo hidráulico es de 1.7 a 2.4. El módulo hidráulico del cemento aluminoso debido a su diferente composición es de 0.5 a 0.65. Kñhl estableció una nueva limitación para el crudo del cemento Portland por medio del módulo de silicatos:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.2 \text{ a } 4 \quad (\text{promedio de } 2.4 \text{ a } 2.7) = \text{SM}$$

Y por medio del módulo aluminoso, llamado también módulo férrico:

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1 \text{ a } 4 \quad (\text{por término medio } 1.5 \text{ a } 2.5) = \text{TM}$$

Cuando se rebasa el módulo hidráulico se manifiestan en los cementos fraguados, fuertes expansiones o variaciones de volumen que pueden conducir hasta la destrucción mortero o del hormigón. El traspasar los límites establecidos como el mínimo del módulo hidráulico, puede dar lugar a un reblandecimiento y disgregación del mor

1. Fuente: Labahn O. & W.A. Kaminsky, Prontuario del Cemento, 4a Ed., Editores técnicos asociados, S.A. Barcelona, España 1970 .

tero con su destrucción en último término.

Para la composición de los diversos cementos se suelen dar - los límites de la tabla 6.1

	Cemento Portland	Cemento de altos Hornos	Cemento Portland ferrico	Cemento aluminoso
SiO <sub>2</sub>	19-24 %	24-30%	21-27%	7-17 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-9 %	7-16%	6-10%	35-50 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6-6 %	1- 3%	1- 4%	6-12 %
CaO	60-67 %	43-55%	54-60%	36-47 %
MgO	hasta 5%	hasta 6%	hasta 6%	hasta 2%
SO <sub>3</sub>	hasta 3%	hasta 4%	hasta 3%	"0.5%

Tabla 6.1

Los cementos clásicos dan resistencias más elevadas cuanto - más altas son sus dosis o contenidos de cal, por lo que se procura que éstas sean lo más elevadas posible.

Como indicador o medida del contenido efectivo de cal de un - cemento, Kúhl introdujo el patrón o standard de cal "Kst" :

$$Kst = \frac{100 \text{ CaO}}{2.8SiO_2 + 1.8 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3}$$

Para los cementos Portland corrientes Kst= 90 a 95. Para los - cementos Portland de alta calidad Kst= 95 a 98.

La caliza y arcilla son las materias básicas para el cemento - Se encuentran en su estado natural en las más diversas mezclas.

Según Kühl y Knothe se pueden distinguir:

Calizas se alto porcentaje de cal	98-100	%	de	CaCO <sub>3</sub>
Calizas margosas	90-98	%	"	"
Margas calizas	75-90	%	"	"
Margas	40-75	%	"	"
Margas arcillosas	10-40	%	"	"
Arcillas margosas	2-10	%	"	"
Arcillas	0-2	%	"	"

Al someter a cocción las materias primas, son expulsados los elementos volátiles, y de modo especial el anhídrido carbónico de la piedra caliza y el agua de hidratación de la arcilla, con lo cual se produce una pérdida de peso.

La cantidad de crudo seco necesario para la producción del clinker de cemento portland se calcula como sigue:

Expulsión del anhídrido carbónico de la piedra caliza.



100 partes de CaCO<sub>3</sub> = 56 partes de CaO + 44 Partes de CO<sub>2</sub>

Además de la arcilla que entra en el crudo, es expulsado poco más o menos un 7% de agua de hidratación (los componentes orgánicos y otros componentes secundarios no son tomados en cuenta).

Así por ejemplo, cuando un crudo con un 76% de CaCO<sub>3</sub> es sometido a cocción, se tiene aproximadamente la pérdida siguiente:

$$\text{del CaCO}_3 = 0.76 \times 0.44 \text{ Kg CO}_2 = 0.3344 \text{ Kg CO}_2$$



$$\text{de la arcilla} = \frac{0.24 \times 0.07 \text{ Kg H}_2\text{O}}{100} = 0.0168 \text{ Kg H}_2\text{O}$$

$$\text{Pérdida al fuego total} = 0.3512 \text{ Kg}$$

Es decir, un kilogramo de crudo con el 76% de  $\text{CaCO}_3$  produce - aproximadamente 0.649 Kg clinker.

Para el cálculo de las cantidades de materiales se utilizarán por lo tanto las fórmulas siguientes para los diferentes contenidos de  $\text{CaCO}_3$  del crudo:

$$a = 1 - \frac{0.44 \% \text{ CaCO}_3}{100} + \frac{0.07(100 - \% \text{ CaCO}_3)}{100}$$

$$b = \frac{1}{a}$$

$$c = \frac{\% \text{ CaCO}_3 \times 56}{100}$$

$$a \times 100$$

Donde : a = Kg clinker/Kg de crudo

b = Kg crudo/ Kg de clinker

c = % CaO en el clinker.

En la práctica, para la pérdida de material que se experimenta en la fabricación se calcula a base de 1.55 a 1.60 Kg de crudo-seco por Kg de clinker.

Para determinar la composición de la mezcla cruda se comprueba primero el módulo de silicatos de los diversos componentes. Si caen fuera de los límites, o si no resulta posible componer con ellos una mezcla de las condiciones debidas, será preciso agregar una tercera o hasta cuarta materia prima que pueda compensar tal diferencia.

Condiciones generales para la automatización de la regulación de mezcla de harina cruda.<sup>2</sup>

Mantener una composición uniforme en la harina cruda lleva como condición, que con los componentes de origen: caliza, arcilla margas y aditivos, se puedan ajustar mezclas con un margen suficiente de los valores teóricos exigidos, para poder regular las desviaciones que se originen del valor teórico del silo de harina cruda.

En esto especialmente juegan un papel importante las oscilaciones de la composición de los componentes de origen. También los depósitos de almacenamiento demasiado pequeños pueden complicar la regulación. Mucho más importante, sin embargo, es el tiempo de llenado del silo de homogeneización, que depende del tamaño del silo y de la capacidad de producción del molino.

Para evitar fallas se debe revisar la instalación, con vista a los puntos antes mencionados, antes de emplear un sistema automático con un calculador de proceso.

Los distintos datos, valores y resultados de medición que en la fábrica están a disposición del operario, se deben comunicar al calculador de proceso. A éstos pertenecen en lugar preponderante los ajustes momentáneos de las básculas de los componentes y la capacidad de transporte mínima y máxima de éstas, la composición de la harina cruda después del molino y, eventualmente, la composición química de los distintos componentes (materia prima), los prescritos valores teóricos para la harina cruda en el silo de homogeneización (cal libre, módulo de sílice y módulo de alúmina) y el contenido teórico del silo de homogeneización en toneladas.

Los valores teóricos prescritos del silo se comunican al cal

culador manualmente a través de el dispositivo de entrada de datos. El contenido del silo y los valores momentáneos de las básculas -- los recibe el calculador a través de una toma directa de los valores de medición de las básculas dosificadoras de cinta.

La composición química de la harina cruda después del molino se determina a través de la toma y preparación de muestras completamente automáticas y del análisis espectrométrico de fluorescencia por rayos X también automático ( aparato RFA). Los valores medidos son transmitidos directamente al calculador.

El calculador hace, después de cada muestra tomada, un nuevo balance de la composición de la harina cruda y del contenido del silo de homogeneización (integración de silo) obteniendo así siempre el contenido actual.

En estos casos siempre se prevee eventualmente una regulación de la calidad en varias etapas, por ejemplo, por medio de una prehomogeneización de los componentes del molino o en la cantera.

La regularibilidad de un proceso no sólo depende de los algoritmos de regulación empleados, sino que es influido también por factores como: la frecuencia con que se presentan los datos, la exactitud de ajuste, medición y dosificación de las cintas pesadoras, la exactitud de análisis y del tiempo muerto en el circuito de regulación.

Por consiguiente, son necesarios amplios preparativos durante el proyecto y la ejecución de la instalación para conseguir una óptima regulación. Especialmente se debe mencionar la ejecución de los análisis, el alistamiento de cantidades y el tiempo muerto más corto posible.

Regulación de la mezcla en la fabricación de cemento por medio de una computadora de proceso.<sup>3</sup>

Las posibilidades técnicas, así como la inversión financiera y el aparato técnico para el empleo de calculadores de proceso en la fabricación de cemento, se estudiaron por primera vez en los años 1967 a 1970 en una fábrica de cemento en Alemania Occidental.

La tecnología desarrollada y comprobada durante este espacio de tiempo, se amplió para su empleo industrial en términos generales.

Como ya se dijo, uno de los propósitos de la automatización en fábricas de cemento, consiste en disponer para el horno rotatorio de una harina cruda que en su composición química se desvíe sólo un mínimo de ciertos valores teóricos.

Para lograr todo esto se ha hecho indispensable el uso de la computadora electrónica que es el punto que trataremos a continuación.

En esta sección se describe a los dos tipos fundamentales de computadora utilizados en la actualidad. En esta descripción se presenta un panorama general de su funcionamiento y su estructura, sin profundizar en los aspectos electrónicos y de funcionamiento interno, programación, lenguaje, etc., por no ser su estudio objeto de esta tesis.

Por otra parte la computadora es sólo una herramienta, y es tarea del ingeniero químico conocer el proceso químico, el funcionamiento de los equipos de proceso y las relaciones de los parámetros y variables de proceso, y no así lo referente al procedimiento de-

<sup>3</sup> Fuente: IEEE Cement Industry Conference Nebraska U.S.A.  
Mayo 1977

computación en el aspecto electrónico.

La computadora.

La computadora, conocida también como calculadora, utiliza diversos dispositivos y circuitos electrónicos, para realizar muy rápidamente operaciones de cálculo para la solución de problemas muy complejos, previamente programados cuya obtención manual directa sería sumamente laboriosa, prolongada y expuesta a errores. Puede tratarse de problemas muy diversos, como integrar ecuaciones diferenciales, establecer las ecuaciones de la trayectoria de los satélites, efectuar el cálculo de los intereses de cada depósito bancario, etc., pero siempre según un mismo esquema, establecido en cada caso, para diferentes sistemas de valores de los parámetros correspondientes. Las computadoras se dividen fundamentalmente en dos tipos, cuyas características son completamente diferentes tanto por la técnica de cálculo como por sus aplicaciones: calculadoras analógicas y calculadoras numéricas o digitales.

Computadora analógica.- Es un medio de cálculo por simulación o comparación, en el cual, a cada una de las magnitudes físicas del problema a estudiar, se le asocia una magnitud capaz de variar siguiendo la misma ley de variación que la primera. Tales magnitudes se llaman análogas, a las que se estudia y pueden ser de naturaleza mecánica o eléctrica. Rudimentarios ejemplos de calculadoras análogas son la regla de cálculo y el disco integrador; en ambos casos la medida de las magnitudes análogas como longitu -

des y ángulos, suministran los valores de las magnitudes a calcular. En el campo electrónico, los circuitos integradores y sumadores pueden considerarse los componentes fundamentales de la computadora; - las magnitudes análogas a las que hay que calcular y controlar son, en este caso, tensiones y corrientes. Una característica fundamental de la calculadora analógica es que la magnitud análoga, ya sea tensión, longitud o ángulo, ha de ser capaz de pasar, con continuidad, por todos los valores comprendidos en el intervalo dado, lo cual no ocurre en las calculadoras numéricas. Algunas calculadoras analógicas constituyen una representación directa del sistema físico a estudiar. De este modo, cada sección de la calculadora es análoga a - una parte del sistema representado. Mayor interés presentan sin embargo, las calculadoras analógicas que llamaremos del tipo matemático, cuyos elementos individuales son análogos a los términos de -- una ecuación, que modela al fenómeno en examen. Pertenecen a este - tipo, los simuladores diferenciales que se utilizan para la resolución de ecuaciones diferenciales. Estos pueden ser considerados como la versión electrónica de los tipos mecánicos.

Tales calculadoras mucho más versátiles que las anteriores, comprenden circuitos elementales capaces de efectuar las operaciones aritméticas fundamentales (suma y multiplicación) y algunas de las operaciones de tipo infinitesimal, como por ejemplo la integración. La adecuada conexión entre estos circuitos constituyen el programa de cálculo a efectuar y la medida de las magnitudes análogas; por ejemplo los valores de la tensión en algunos puntos del circuito, suministran los resultados de cálculo. Elemento fundamental de una calculadora analógica electrónica es la "amplificación", formada es en

cialmente por un amplificador de corriente continua de alta "ganancia" que, realimentado negativamente por medio de redes resistivas o capacitivas, funciona respectivamente como sumador o integrador. Mediante potenciamentos adecuados es posible, además, efectuar el producto de una variable por una constante, mientras que circuitos más complejos efectúan la misma operación entre dos variables.

El proceso a seguir para la resolución de problemas con la calculadora electrónica analógica consiste en:

- a) Estudiar el problema en cuanto a las posibilidades de la máquina y trazar un esquema de conexiones entre los dispositivos de cálculo.
- b) Realizar tales conexiones.
- c) Preparar la introducción de datos.
- d) Introducir condiciones iniciales del problema propuesto.

Para efectuar la operación a) es necesario conocer bien la constitución de la máquina y las posibilidades de sus diferentes dispositivos. Además las operaciones b), c), d) son laboriosas y pueden requerir algunos minutos u horas para su ejecución, por lo cual se procura la máxima mecanización. Por esto, en las más recientes calculadoras analógicas, existen sistemas ( en general de tipo electromecánico) que leen cintas perforadas que contienen las instrucciones para ejecutar las operaciones c) y d), que se realizan sin intervención humana.

Otros dispositivos proceden a registrar las soluciones sobre hojas de papel reticulado adecuadas, en forma de diagramas cartesianos o en coordenadas polares, puesto que, generalmente, las calculadoras analógicas se emplean para resolver problemas específicos, cuya so

lución viene dada por una o más funciones.

Los resultados pueden ser también suministrados por la máquina por medio de las variaciones de las curvas de uno o más osciloscopios, o bien por medio de el valor numérico de la solución en determinados intervalos de tiempo.

Una calculadora analógica de este tipo se compone de:

- 1) Dispositivo de entrada para los datos e instrucciones de interconexión y disposición de los bloques de cálculo.
- 2) Bloques de cálculo.
- 3) Mecanismos de interconexión y disposición de los bloques de cálculo según las instrucciones recibidas de los dispositivos de entrada.
- 4) Dispositivos de salida.

A veces, los dispositivos de entrada y de salida forman parte de otra máquina, como en los casos en que se utiliza una computadora como parte de un sistema de control. Por su modo de trabajar, las calculadoras analógicas se adaptan especialmente a la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias, mientras que se prestan mala otras aplicaciones que requieren el cálculo de expresiones algebraicas complejas, cálculo de tipo iterativo o de tipo no aritmético, que son, no obstante, necesarios para la resolución de muchos problemas.

La precisión de los resultados obtenidos depende esencialmente de la precisión de los componentes electrónicos empleados, por lo cual, el costo de estas máquinas aumenta muchísimo cuando se desean cálculos efectuados con gran exactitud. De todos modos, incluso operando con componentes de alta calidad es muy difícil para una-



calculadora analógica superar una precisión del 0.01% del valor final. Ventajas de una calculadora analógica son, por otra parte, su velocidad de cálculo, condicionada exclusivamente por las demoras debidas a los circuitos electrónicos, y la simplicidad de programación.

Computadora digital.- El principio de funcionamiento de una computadora numérica o digital es el mismo que el de una calculadora de escritorio corriente y sólo difiere de ésta por la elevada velocidad con que puede ejecutar las operaciones de cálculo, su posibilidad de memorizar el programa de cálculo y la capacidad de tomar decisiones (o sea, alterar la secuencia de cálculo según sean los resultados anteriores).

Una calculadora digital trata esencialmente y explícitamente cantidades numéricas, de un número limitado, aunque sea elevado, de cifras; las magnitudes tratadas no tienen, por tanto, las características de continuidad, como en las analógicas, sino que son cantidades expresadas por números finitos. Sobre tales magnitudes las calculadoras pueden, en efecto, realizar únicamente las cuatro operaciones fundamentales (a veces sólo adición y sustracción) y las de tipo "lógico". Si por otra parte se considera que todas las operaciones que son de tipo matemático pueden conducir a las operaciones fundamentales (por ejemplo, la multiplicación se puede reducir a una repetición de sumas, lo mismo que las funciones trigonométricas por medio de series convergentes), se deduce que una calculadora numérica puede, potencialmente, resolver cualquier problema. Esto es posible gracias a su elevada velocidad de cálculo, del orden de dos microsegundos por operación. Los datos numéricos se repre -

sentan en el sistema binario; esto significa que los componentes de la calculadora pueden indicar solamente dos estados posibles o condiciones, indicadas normalmente con los símbolos numéricos 0 y 1. Por ejemplo, una lámpara común opera de modo binario: puede estar encendida o apagada y la presencia o ausencia de luz indica el estado en que se halla. De el mismo modo en las calculadoras, los dispositivos electrónicos permiten o no permiten el paso de la corriente eléctrica; los materiales magnéticos se magnetizan en una dirección o en la opuesta, determinadas tensiones existen o no -- existen.

El estado binario de los componentes constituye una indicación para la calculadora como la presencia o ausencia de luz; por otra parte, de una lámpara lo es para una persona. Además, las cifras decimales que representan un determinado número y los caracteres alfabéticos y especiales, se asocian a tales indicaciones binarias o a grupos de éstas por medio de adecuados códigos. En una calculadora digital se distinguen cuatro partes principales, cada una de ellas con una función particular: unidad central de procesamiento (C.P.U.), memoria principal, unidades de entrada-salida (periféricos como discos, cintas, impresoras, terminales, etc.) y consola de mando.

El resultado de una operación se deposita en un registro llamado acumulador.

En general, los registros pueden contener números formados por un número limitado de cifras y si el número de cifras del resultado de una operación no excede de la capacidad del registro correspondiente, dicha operación se realiza sin ningún error. En tal

sentido la operación elemental de una calculadora digital es esencialmente precisa. Si por el contrario, se excediese de la capacidad del registro, se produciría un error redondeado de la cifra, - análogo al que se produce en el caso de un cálculo ejecutado con - pluma y papel cuando se desprecian o redondean las cifras menos - significativas. El grado de precisión depende, por tanto, de el número de cifras, no de la conformación o amplitud de los impulsos - eléctricos correspondientes; es decir, la precisión posible está - limitada sólo por consideraciones económicas. Los diferentes datos involucrados en la resolución de un problema pueden necesitarse en instantes sucesivos y no simultáneamente. Si cada uno de ellos se introdujese en la máquina en el instante exacto en que va a utilizarse se perdería demasiado tiempo; se recurre, pues a introducir los datos en bloque; algunos de ellos se utilizan inmediatamente; - otros, en cambio, se conservan durante un tiempo más o menos largo, hasta que, una vez empleados, hayan resultado inútiles. Para con - servar estos datos existe una unidad de memoria para recordar los - datos cuando se necesiten.

La memoria para recordar los datos procede por medio de niveles de voltaje o por medio de la polaridad de la magnetización residual - de materiales a propósito. En general la memoria puede albergar in - diferentemente datos iniciales, todavía por elaborar, o resultados en espera de ser reutilizados o transmitidos, y además todo el blo - que de las instrucciones que constituyen el programa. En efecto, - no basta con suministrarle los datos contables, sino que debe orde - nársele que' tiene que hacer con estos datos. En esta sucesión de - órdenes se le comunica a la máquina inicialmente, es decir, se me-

moriza y entra en servicio cuando se aprieta el botón de la puesta en marcha de el cálculo.

La memoria está organizada en células llamadas "bit" (del inglés binary digit) y están agrupadas en "palabras" (words). Cada palabra representa un dato o una instrucción. A su vez, en muchas máquinas se subdividen las palabras en "bytes", que constan de un número definido de bits. Cada palabra o localidad de memoria se asocia a una "dirección" (address) que es de fácil acceso para el C.P.U.

Las instrucciones pueden ser de diversos tipos; algunas son aritméticas, como por ejemplo, la suma, que ordena a la "unidad aritmética", que es una parte del C.P.U., sumar el contenido del registro llamado "acumulador" con el de una localidad de memoria y depositar el resultado, ya sea en el acumulador o en alguna parte de la memoria.

Algunas instrucciones son de carácter lógico, esto es, cumplida una condición entre dos o más variables (mayor que, menor que, igual a cero, diferente de cero, etc.), se ejecuta una instrucción; en caso contrario la secuencia sigue su curso. Otras instrucciones no intervienen en el cálculo, sino que se utilizan para manejar la comunicación de datos/instrucciones entre los dispositivos de entrada-salida y la C.P.U. o entre estos dispositivos entre sí (sin intervención del C.P.U.). Este tipo de instrucciones incluye lectura de datos, escritura de resultados, salto de renglón u hoja en una impresora, transferencia de archivos entre discos o entre ellos y la memoria principal (dentro del C.P.U.), etc.

La unidad de entrada-salida de los datos es el medio por el cual la calculadora se comunica con el exterior. En los grandes complejos esta unidad se compone de muchos elementos cada uno con una misión bien definida. Algunos de ellos, sin embargo, pueden tener misiones tanto de entrada como de salida, cuando el medio utilizado consiste, por ejemplo, en una cinta o en un disco magnético. En estos casos, no obstante, se trata de una memoria capaz de conservar por tiempo indefinido los datos registrados. No se podría, en efecto, considerar como órgano de salida un dispositivo que emitiese los resultados en forma no directamente interpretable por el hombre. Como dispositivos de entrada o salida se utilizan: unidad de teclado, perforadoras y lectoras de tarjetas o cintas, lectores ópticos y magnéticos, telex, tabuladoras, etc. Entre los dispositivos de salida también se pueden incluir los graficadores que se utilizan solamente en calculadoras científicas y que convierten los pares de coordenadas (constituyentes de resultados de un problema) en una curva que representa la función hallada. La unidad que coordina el funcionamiento de todas las demás es la unidad central de proceso (C.P.U.); ésta organiza las diversas unidades de cálculo, de memoria y de entrada-salida. Del examen de las más modernas calculadoras que existen en el mercado, se advierte muy claramente que muchos constructores se han preocupado de los prolongados intervalos de inactividad del aparato de cálculo durante fracciones de segundo apreciables, durante los cuales se podrían haber efectuado centenares o millares de operaciones aritméticas. Así, la misión de la unidad central que consistía inicialmente en hacer desarrollar en el orden deseado la secuencia de instrucciones, en las

máquinas más modernas se ha ampliado. Dicha unidad también es capaz de decidir el mejor momento para la ejecución de una operación adicional, a fin de detener la evolución del programa de cálculo por un lapso de tiempo mínimo. Además, en muchos casos una vez iniciada la operación periférica, el C.P.U. decide la transferencia de la acción a otro programa de cálculo en espera (multiprogramación). La calculadora, por tanto, contiene en su interior diversos programas, dispuestos según cierto orden de prioridad; cada vez que un programa no puede avanzar (por ejemplo, falta de datos que está leyendo una lectora de fichas) él lo detiene temporalmente y reanuda el programa de mayor prioridad entre los restantes que no se encuentren a su vez en condiciones de espera. Desaparecen de este modo los tiempos muertos y el empleo de la máquina es altamente rentable.

Hasta hace pocos años, el desarrollo de las calculadoras analógicas y digitales, tenía lugar sin que se establecieran casi nunca, puntos de contacto entre ambos métodos. La simulación en tiempo real de sistemas dinámicos constituyó la misión principal de las calculadoras analógicas, mientras que las digitales dominaban el sector de la elaboración de los datos comerciales y desarrollaban imponentes cálculos matemáticos con fines científicos. La superposición de sus cometidos se produjo solamente en el campo de el cálculo y de la simulación con fines técnico-científicos. Es interesante mencionar que las acaloradas discusiones para definir cuál era la mejor calculadora, hoy no tienen lugar, pues se ha llegado a la conclusión de que la calculadora perfecta no existe y -- que cada elección se puede hacer solamente teniendo en cuenta sus-

cometidos científicos.

Las ventajas de las computadoras digitales son: programación más elástica, mayor seguridad técnica y, sobre todo elevada precisión. La computadora analógica puede, en cambio, ofrecer ventajas por su funcionamiento, fácilmente comprensible su facilidad de manejo por los técnicos y por haber alcanzado, recientemente, una velocidad de cálculo superior, al menos de una potencia, a la de una calculadora digital moderna rápida. Este último factor constituye la más decisiva ventaja especialmente valiosa cuando todos los cálculos deben ejecutarse en una escala de tiempo prevista, como en el caso de una simulación en tiempo real. Se van difundiendo las calculadoras llamadas híbridas, que ocupan una posición intermedia entre las análogas y las digitales. En las calculadoras híbridas las unidades de control de tipo numérico acompañan a los circuitos de cálculo analógicos, con la misión de permitir, entre otras cosas, la repetición cíclica de un programa alternando de vez en cuando ciertos parámetros típicos.

Una computadora, como equipo electrónico (hardware), consiste de dispositivos de entrada y salida, circuitos de control y aritmética, y una memoria igualmente esencial.

Para completar la función de la computadora es necesario el programa de instrucciones (software) que hace que el sistema trabaje. La computadora acepta información de su medio ambiente a través de sus dispositivos de entrada; combina esta información a las reglas de el programa almacenado en su memoria, y envía información (resultados) de nuevo, hacia su medio ambiente a través de sus dispositivos de salida.



El cerebro humano también acepta información de su medio ambiente, la combina con información almacenada de alguna manera en su memoria y regresa resultados hacia su medio ambiente.

La instalación de computadoras en ciertas organizaciones ha incrementado grandemente la eficiencia de dichas organizaciones. - En los 20 ó 25 años en que las computadoras han estado en uso, se ha notado que no sólo proveen un incremento en la eficiencia, de ellas inducen una transformación básica de las instituciones en que son instaladas.

En primer lugar, las computadoras son de mil a mil millones de veces más rápidas que los humanos en realizar operaciones de cálculo. Esto se debe al hecho de que sus partes electrónicas de trabajo cambian de estado en una pocas millonésimas o mil-millonésimas de segundo. Este incremento en velocidad ha propiciado la construcción de computadoras con la capacidad de manejar información en gran escala correspondiente. La interacción de alta velocidad y alta capacidad de las computadoras con su medio ambiente es casi continua, con muchos dispositivos de entrada y salida operando simultáneamente con el proceso interno de cálculo.

La computadora es una máquina universal de procesamiento de información. Cualquier cálculo que pueda ser hecho por cualquier máquina, puede ser hecho por una computadora, dado que la computadora posee un programa de cálculo.

La velocidad, capacidad y universalidad de las computadoras, hacen de ellas máquinas que pueden ser usadas para fomentar diversidad e individualidad en nuestra civilización industrial, opuesta mente a la uniformidad y conformidad que hasta ahora ha sido la -



orden del día. Las decisiones que hoy tienen que ser tomadas en masa pueden ser en el futuro tomadas separadamente, caso por caso. Como se puede notar en la siguiente sección.

Lo que pueden hacer las computadoras depende de el grado de - el arte y la ciencia de la programación tanto como de la velocidad y capacidad de memoria de la computadora. Los dispositivos de entrada y salida de información también juegan un papel importante para hacer efectiva la capacidad de la computadora. Para cálculos de ingeniería y almacenamiento de información, para lo cual se diseñaron las primeras computadoras, parecía ser suficiente con proveerlas con lectores de tarjetas perforadas para la entrada de información e impresores de líneas para la salida, además de cintas magnéticas para almacenar grandes cantidades de datos. Sin embargo para hacer volar una aeronave o un proyectil, o para controlar un molino o una planta industrial de proceso, la computadora debe recibir información de muchos órganos sensores tales como radares, medidores de flujo y termómetros, y deben comunicar sus salidas directamente a aquellos órganos ejecutores tales como motores y radio-transmisores. Al incrementarse la velocidad y la capacidad de las computadoras se han hecho necesarios la instalación de otros dispositivos de entrada y salida de información.

Para emplear de manera más completa a las computadoras, debe proveerse la interacción simultánea con grandes números de gentes, algunas de ellas necesariamente es estaciones remotas.

Esto requiere líneas telefónicas, impresores de teletipo y pantallas de televisión. Para muchos propósitos una imagen sobre una pantalla es mucho más útil que media tonelada de papel impreso que puede en-

tregar la computadora con información numérica. El acceso simultáneo de muchos usuarios a la computadora a menudo requiere de nuevas sofisticaciones en la programación para establecer los arreglos de compartimiento de tiempo ("Time Sharing", que es una forma de multi programación).

Se puede decir que existen tres causas directas del uso de las computadoras: una económica, una técnica y una cultural. En primer lugar, las computadoras son caras. Pero por otra parte, cuando una computadora es instalada por primera vez en una organización, la intención es usar a la nueva máquina para economizar, para hacer el viejo trabajo en la vieja manera pero más barato, para incrementar economías internas. Segundo, las memorias externas que almacenan los datos para las más grandes organizaciones son inherentemente inflexibles. Entre las corridas de el programa listado en el disco magnético, por ejemplo, no hay posibilidad de acceso para tomar en cuenta los problemas, quejas, etc., que se generan durante el día.

Cada día las computadoras son más baratas, y la competencia entre los sistemas pronto se ocupará de poner más atención a los nuevos procedimientos. Los dispositivos de memoria de alta velocidad tales como discos magnéticos, son usados ahora como memorias internas, pero también se están usando para almacenamiento de gran cantidad de datos externos.

Esto hace posible obtener información en cualquier momento.

Por último, como se puede ver, las computadoras se adaptan a las necesidades actuales de : mejorar la economía, de adoptar los nuevos procedimientos técnicos y almacenamiento de un número mayor

de datos con fines culturales.

La computación en los sistemas de control de mezcla de materias primas.<sup>4</sup>

Durante los últimos siete años se han diseñado o implementado un número considerable de sistemas de control de harina cruda. Estos sistemas se han empleado en una variedad de medios ambiente, en instalaciones de proceso húmedo y seco, y en sistemas continuos y discontinuos de homogeneización, usando analizadores de rayos X en línea y fuera de línea (ver tema suplementario VI). Se han desarrollado muchos sistemas de soluciones exitosamente para cada una de estas diversas situaciones mediante la aplicación de una metodología básica.

La filosofía básica ha sido definir el problema de el control de la harina cruda y su solución, en términos fácilmente entendibles por el personal de operación de la planta, para lo cual su experiencia de operación puede ser fácilmente aplicada. Una vez que las ecuaciones básicas de proporcionamiento de la mezcla son formadas, éstas se resuelven por la aplicación de una ecuación lineal numérica simple. La optimización es efectuada a través de un modelo empírico del proceso, conservándose dentro de los límites del realismo.

Los sistemas de computación usados para el control de la harina cruda comprenden interfases para la formación de las señales de el analizador de rayos X y las pesadoras en nuevas señales asimilables por la computadora, además comprende una estación de operación o puesto de mando y por supuesto una computadora.

4. Fuente: IEEE Cement Industry Technical Conference, Nebraska U.S.A. Mayo 1977

Estos componentes pueden existir como un sistema separado llevando a cabo sólo el control de la harina cruda; el sistema puede ser integrado como una parte de el sistema total de automatización de la planta, como se describe en el tema suplementario VI. En algunas situaciones el sistema ha sido expandido para controlar la operación de un sistema de muestreo "on-line" (en línea ó circuito-cerrado) y la operación completa de el laboratorio de análisis.

Secuencia de cálculo del proporcionamiento de materias primas por medio de el uso de una computadora de proceso.

Entrada de datos.

El análisis químico de el crudo para una muestra corriente es recibido por la computadora a través de una cadena de comunicación-no-sincrónica. Cuando se reciben estos datos se transforman en la representación de punto flotante (notación científica) y se almacenan para un subsecuente acondicionamiento de señal y comprobación de validez.

Es esencial en tal sistema que cualquier llegada de datos -- sea procesada con el fin de minimizar fluctuaciones causadas por el error de muestreo, efectos de tamaño de partícula y variaciones debidas al aparato analizador (instrument drift) que han sido expuestos en los capítulos III y IV.

Las técnicas precisas usadas para la supresión de ruido en las señales dependen de la frecuencia y fuente de los datos; para esto el programa de computación provee un amplio rango de opciones -- las cuales cubren todas las situaciones encontradas hasta la fecha.

Antes de llevar a cabo el acondicionamiento de la señal es necesario que la validez de los datos que llegan sea comprobada para

confirmar su aceptabilidad para cálculos subsecuentes. La comprobación de validez de datos es usada para identificar muestras incorrectas, variaciones instrumentales, errores en la transmisión de los datos y repetición de las muestras. Si alguna de las comprobaciones presenta una falla, el operador es informado de su existencia y de las particularidades del problema, y los cálculos para la muestra sospechosa son suprimidos. Entre los métodos usados para la comprobación de validez de datos se encuentran:

- Error total de Oxido.

La composición de los óxidos mayores es sumada y el total es comparado contra los límites almacenados.

- Comparación con datos anteriores ("Updating"), es decir poner al día los datos).

Los límites almacenados para cada óxido son usados para comprobar las diferencias entre la llegada de datos de la corriente del crudo actual y los datos anteriores.

- Validez de límites.

La diferencia entre los datos de llegada y los almacenados, son comprobados con los límites almacenados para cada óxido en valores previamente acondicionados.

Después de que los datos de el crudo han sido acondicionados y comprobados, son almacenados y transformados en ya sea módulos de cemento o en valores de Bogue (por ejemplo, módulo de silicato ó  $C_3S$ , respectivamente).

La otra información que requiere el sistema son los datos referentes a las pesadoras de materias primas. La computadora está conectada con cada pesadora de materia prima y recibe información refe-

rente a el punto en que se fijan para su operación (setpoint) y el flujo instantáneo de cada componente de la mezcla. Esta información facilita la consideración continua de los materiales en uso y la comprobación de los flujos de alimentación, los cuales han sido fijados por el sistema de control de harina cruda. Las técnicas para la compensación de falta de material en los alimentadores pueden ser implementadas junto con alarmas para alertar al operador en presencia de desviaciones en condiciones controladas.

#### Integración de Silo.

En la práctica se encuentran básicamente dos diferentes tipos de silos de homogeneización, llamándoseles homogeneizador continuo y homogeneizador por lotes o discontinuo. Se usan diferentes métodos para la determinación (predicción de la composición de la harina cruda) ya sean para sistemas por lotes o continuos.

En el caso de homogeneización por lotes, el objetivo del control es que la composición de el lote total de material tenga una desviación mínima de los valores deseados. El objetivo de la "integración". es calcular la composición química del material en el silo homogeneizador en cualquier momento.

Este cálculo se hace tomando la entrada de datos de el alimentador de materia prima y calculando la cantidad de material añadida a el homogeneizador desde la última muestra de harina cruda. Este valor es entonces multiplicado efectivamente por los datos de composición química para la muestra corriente y añadido a el valor calculado cuando la muestra previa fue obtenida. En la práctica este resulta-

do puede ser influido por la dinámica de el proceso en cuyo caso se introduce la compensación pertinente.

Las instalaciones de homogeneización continua han sido tratadas en dos diferentes maneras. En el primer caso el mezclador es considerado como un número de lotes de material a ciertos intervalos de tiempo o estratos temporales (Time-slots). Para cada estrato temporal se busca que la composición sea la fijada al final de el estrato temporal. Los cálculos para determinar la composición química en puntos entre el estrato temporal, son manejados en forma similar a los homogeneizadores por lotes. La segunda aproximación es considerar a el mezclador continuo como un filtro de primero o de segundo orden (electrónica). Esto requiere información adicional referente a el flujo de harina cruda que sale del homogeneizador pero permite una predicción hecha sobre la composición de la alimentación al horno. El objetivo de control entonces se dirige a minimizar el error entre el valor deseado y el predicho para la composición química de la alimentación del horno.

#### Calculos de Homogeneización.

El sistema para el control de harina cruda hace la suposición básica de que los análisis de los componentes de la materia prima se conocen en un adecuado grado de precisión tal, que el proceso de mezclado puede representarse por un conjunto de ecuaciones lineales. Como en cualquier sistema de control de proceso, es esencial establecer la definición de la función de error, de manera que el error pueda ser propiamente relacionado con la acción correctiva.

En un sistema de homogeneización o mezclado los valores fijos

son expresados en términos de módulos de cemento o funciones de Bogue, los valores particulares deseados son definidos por el Ingeniero Químico, y entran manualmente en el sistema. Los valores de proceso usados, son valores transformados de los datos de entrada o se derivan de los valores predichos; por ejemplo:

Homogeneizador por lotes.

$$E = G_1 (SP_{\text{molino}} - \text{Valor}_{\text{molino}}) + G_2 (SP_{\text{homogeneizador}} - \text{Valor}_{\text{homo.}}) \\ \times \text{Tons/Max.Tons}$$

El error total E es una función de la diferencia entre el valor fijo calculado para el molino y la corriente de salida del molino, y la diferencia entre el valor fijo definido por el Ingeniero y la composición química integrada en el homogeneizador. Cada uno de los términos de error puede ser proporcionado por un factor de escalamiento y un término de mayor ganancia cuando el homogeneizador se aproxima a su capacidad máxima que asegura que el término de error del mezclador es escalado.

Los componentes esenciales de las ecuaciones de la mezcla de materias primas son:

- Matriz de composición.

Esta contiene un record de los análisis químicos en promedio para los componentes de la materia prima, los cuales serán usados para la preparación de la mezcla de materia prima.

- Tabla de composición relativa de los componentes.

Esta tabla permite al Ingeniero Químico definir en detalle el consumo específico de las materias primas. El ingeniero tiene para su opción cuatro alternativas:

a) Cualquier razón de flujo de materia prima elegida puede -



ser fijada a un valor determinado por la computadora.

b) Las razones de flujo de alimentación fijadas por la computadora pueden restringirse a un rango de valores dentro de límites prefijados.

c) Cualquier componente puede ser fijado a un cierto porcentaje de el total de la alimentación.

d) Cualquier componente puede ser eliminado de la mezcla -- (o sea fijar su porcentaje a cero).

El objetivo de esto, es proveer al Ingeniero Químico de los medios para definir restricciones en el uso de las materias primas - Tabla de posición relativa de los valores fijos (setpoint).

El ingeniero utiliza esta tabla para elegir los parámetros de control. La tabla permite la selección de cualquier combinación de módulos de cemento o de funciones de Bogue como valores fijos y permite la entrada de estos valores a la computadora. Asociada con esta tabla está la matriz de transformación la cuál actúa como un - traductor para la conversión de parámetros de control no-óxidos a sus equivalentes de óxido, para propósitos de calcular nuevos - puntos fijos de alimentación o para informar continuamente sobre - los parámetros de la relación de control.

Estas matrices y tablas aunadas con la función particular de error, son manipuladas para calcular los cambios de las razones de alimentación de materia prima.

La aproximación usada para resolver el conjunto de ecuaciones de la mezcla de materia prima, ha sido usar una técnica de solución de ecuaciones lineales numéricas basada en la técnica de - eliminación Gaussiana.

Los resultados de la solución de estas ecuaciones, son entonces los cambios requeridos en las proporciones de la alimentación (proporcionamiento).

Cambios calculados para la alimentación.

Una vez que los cambios de la alimentación han sido calculados deben ser comprobados de acuerdo a su tamaño absoluto u conformidad. Entre los procedimientos de comprobación usados se tiene:

a) Tamaño absoluto de los cambios calculados en la alimentación.

Un valor umbral o banda muerta se fija en la práctica, bajo el cual no se llevan a cabo cambios de los puntos fijos de alimentación. Esto previene altas y bajas de las salidas de control y ahorra uso y desgaste de los elementos del sistema de control.

Este principio puede ser también aplicado antes de los cálculos, probando los tamaños de los términos compuestos de error.

b) Conformidad.

Si la comprobación de la entrada de datos de materia prima ha sido llevada a cabo, entonces los datos disparatados no llegarán a la etapa de cálculo. Para esto una banda angosta de porcentaje se fija para eliminar la aplicación de cambios extra anchos en la alimentación.

c) Comprobación de la negatividad de las relaciones de alimentación.

Los nuevos cambios en la alimentación se relacionan a las razones de alimentación existentes para producir las nuevas razones-

de alimentación. La proporción de los cambios usados puede ser fijada con un factor de sensibilidad para igualar la razón de entrada de datos a la dinámica del proceso. Las razones de alimentación nuevas, entonces deben ser comprobadas de acuerdo a su negatividad

Varios esquemas pueden ser incorporados para responder a ciertas razones de alimentación que se hacen negativas. Cuando las fluctuaciones de corto tiempo en la composición química hacen que los valores deseados no puedan ser obtenidos, puede ser suficiente fijar al alimentador que causa el problema a cero, y recalcular el valor deseado de menor prioridad. Otros casos pueden dictar la puesta en marcha de alimentaciones alternas, o el uso de una alimentación como un amortiguador temporal. Cada aplicación debe ser fijada por costumbre de acuerdo a las alimentaciones disponibles, y las filosofías de operación de el personal de la planta.

#### Iniciación.

Uno de los problemas encontrados a menudo en los sistemas de control es el "bump" o sobre tiro que ocurren durante la transferencia de control de una forma manual a otra automática. Un sistema de control de mezcla de materias primas debe ser capaz de ser puesto en marcha o iniciado desde los valores existentes en el sistema cuando el control es transferido a la computadora.

Las razones de alimentación en la instalación son calculadas de los datos de alimentación tomados por la computadora. Cuando el análisis del muestreo de los componentes de la harina cruda es practicado, se ha encontrado útil la "iniciación en frío" ("cold start") a partir de las razones de alimentación calculadas -

por la computadora (a partir de puntos fijos y composiciones). Este medio también provee el algoritmo básico para cálculos de diseño de mezcla. En algunos sistemas la incorporación de el medio de diseño de mezcla (en línea) con su propia matriz de la composición y tabla de posición relativa de puntos fijos, será un lujo añadido si el tiempo y espacio del procesador lo permiten.

#### Reiniciación.

Existen medios disponibles para reiniciar la operación del sistema después de paradas temporales, tales como fallas en el analizador o descomposturas. La habilidad de ignorar datos de materia prima o mantener las razones de alimentación de los puntos fijos existentes puede ser un buen seguro cuando la validez absoluta de la entrada de datos de materia prima está en cuestión. Las circunstancias que pueden requerir el uso de tales medios son:

- Inmediatamente después de que la energía vuelva al analizador RFA
- Calibración de la variación instrumental del analizador sospechosa.
- Problemas con los sistemas de muestreo.

La reiniciación debe basarse en las razones de alimentación calculadas a partir de los valores fijos y la composición de las materias primas, o a partir de valores que se den manualmente si se dispone de interfase.

#### Presentación de la información.

Es esencial que el Ingeniero Químico y los operadores del-

sistema de control de mezcla de materias primas, sean capaces de comunicarse con el sistema de una manera simple y efectiva y sean capaces también de efectuar cambios en la operación del proceso y la filosofía del control fácilmente.

El programa del sistema está diseñado y organizado de tal manera que el Ingeniero Químico puede introducir cambios de las restricciones del sistema, puntos de control y ganancia, en una manera simple. Para efectuar tales cambios, se llama una función de tabulación en la pantalla presionando un interruptor. A partir de este punto el sistema permite intervenir a través de una secuencia de pasos de procedimiento, metiendo datos que sean necesarios y utilizando las teclas de llenado de datos ("Fill in blank"), para la introducción de dichos datos. Un ejemplo de este tipo de procedimiento, es cuando el ingeniero químico desea cambiar la materia-prima, siendo ésta completamente variable por la computadora, a la operación a un porcentaje fijo. Cuando se oprime un interruptor de función ("Function Key") específico, el sistema responde preguntando qué materia prima desea examinar y cambiar, esta información es presentada en la pantalla, y el ingeniero tiene que proporcionar el dato del porcentaje fijo a el cual él desea operar. Un interruptor de función adicional es oprimido para que el ingeniero a través de la pantalla verifique que no hay error en la entrada de los datos previos. Técnicas similares de "conversación" son usadas para guiar a los operadores a través de secuencias de pasos, permitiendo el examen de los datos y la introducción de los nuevos valores de los parámetros de control. Adicionalmente el sistema provee técnicas convencionales de alarma para avisar de desviaciones de los --

puntos fijos de alimentación, problemas de falta de alimentación y otras condiciones no standard. Como una parte integral del sistema el operador puede solicitar un registro impreso del análisis de cada muestra, sumarios del desarrollo de la composición química y producción en una base diaria.

### Métodos para el cálculo de proporcionamiento por computación.<sup>5</sup>

Procedimientos conocidos.

Las publicaciones divulgadas hasta ahora sobre regulaciones de mezcla, proceden en su mayoría de sistemas de tres componentes - en los cuales dos de los componentes son considerados como temporalmente casi constantes en lo referente a su composición química.

Por medio de los ajustes momentáneos de las básculas y del análisis de la harina cruda después el molino, se puede calcular continuamente de nuevo la composición química del tercer componente

Según esto, se determinan los ajustes teóricos de las básculas necesarios para la obtención de los valores teóricos.

Un sistema de ecuaciones para el cálculo de los ajustes de las básculas y de la composición de la mezcla para el sistema de componentes múltiples es como sigue:

Este sistema contiene la prescripción normalizada: la suma de todos los componentes de la materia prima ( $k + m + q + p = 1$ ), en el renglón superior.

Reemplazando los valores teóricos  $KSt$ ,  $SM$ , y  $TM$  (standard de cal, módulo de silicato y módulo de alumina, respectivamente), así como las composiciones químicas de los componentes de la materia -

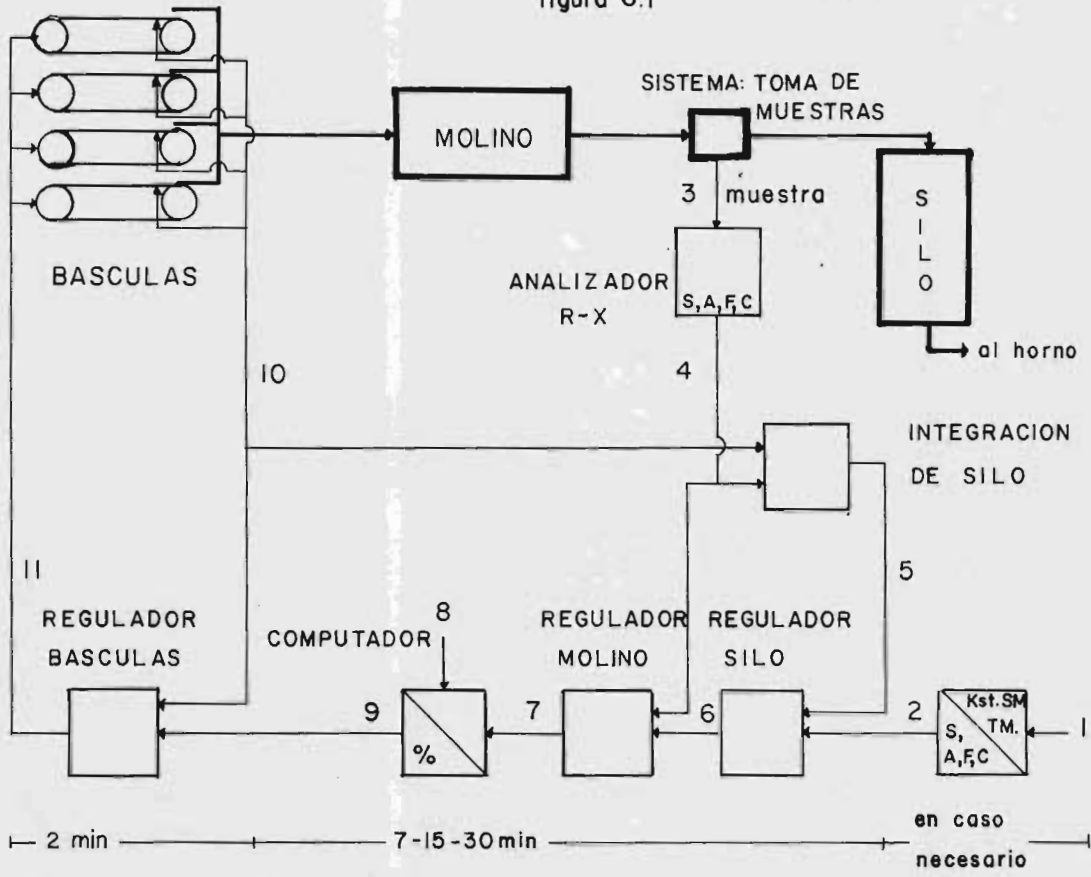
$$\begin{bmatrix}
 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 S_k & S_m & S_q & S_p & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 A_k & A_m & A_q & A_p & 0 & -1 & 0 & 0 \\
 F_k & F_m & F_q & F_p & 0 & 0 & -1 & 0 \\
 C_k & C_m & C_q & C_p & 0 & 0 & 0 & -1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -TM & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -SM & -SM & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 2.8KST & 1.18KST & 0.65KST & -100
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 k \\
 m \\
 q \\
 p \\
 S_{RM} \\
 A_{RM} \\
 F_{RM} \\
 C_{RM}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 1 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0
 \end{bmatrix}$$

prima, resultan las proporciones teóricas y la composición de la -  
 harina cruda como soluciones. Este sistema de ecuaciones no es, sin  
 embargo, óptimo para el empleo en un programa de proceso, por la -  
 gran cantidad de cálculos que se necesitan.

En la figura 6.1, se muestra un esquema de bloques con el -

5 Fuente: HONING H., ENNIGERLOH, Regulación de la mezcla en la fa-  
 bricación del cemento por medio de un calculador de proce-  
 so, Zement-Kalk-Gips, Año 25, No. 4, (1972)

-211-  
figura 6.1





procedimiento de regulación aplicado actualmente. El significado de los números indicados en la figura, se lista a continuación:

1. Valores teóricos del silo (módulos)
2. Oxidos teóricos del silo
3. Muestra de harina cruda
4. Oxidos efectivos del molino (análisis)
5. Oxidos efectivos del silo y contenido del silo
6. Oxidos teóricos después del molino
7. Oxidos teóricos antes del molino (materia prima)
8. Oxidos de los componentes (probables)
9. Valores teóricos de las básculas (proporcionamiento)
10. Valores efectivos de las básculas (cantidades)
11. Tiempo de regulación

De los valores teóricos exigidos del silo de homogeneización KST, SM, TM, se determinan en primer lugar los cuatro óxidos del silo:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{CaO}$  (estos dos pasos se representan en la figura 6.1, líneas 1 y 2)

Esto se consigue permutando las fórmulas conocidas:

$$\text{KST} = \frac{100\text{C}}{2.8\text{S} + 1.18\text{A} + 0.65\text{F}}$$

$$\text{SM} = \frac{\text{S}}{\text{A} + \text{F}}$$

$$\text{TM} = \text{A}/\text{F}$$

en donde  $\text{S} = \text{SiO}_2$ ,  $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C} = \text{CaO}$ .

Por medio de una prescripción normalizada, resulta de esto el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{bmatrix} 2.8 \text{ KST} & 1.18 \text{ KST} & 0.65 \text{ KST} & -100 \\ 1 & - \text{SM} & - \text{SM} & 0 \\ 0 & 1 & - \text{TM} & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S \\ A \\ F \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 - R \end{bmatrix}$$

Este sistema corresponde a la parte inferior (no rayada) y a la condición del renglón superior en el sistema anterior para multicomponentes. Este renglón se substituyó, sin embargo, por la prescripción normalizada, en que la suma de todos los componentes debe ser igual a (1 - R), en donde R comprende toda las partes restantes de los óxidos y la pérdida por calcinación. Ambas prescripciones significan lo mismo en lo que se refiere al proceso, sin embargo, resulta de aquí una ventaja: se puede dividir el sistema total de ecuaciones para multicomponentes en dos sistemas de ecuaciones diferentes independientes. Como los valores teóricos del silo se mantienen temporalmente constantes, se hace pocas veces necesario un cálculo nuevo de los óxidos teóricos del silo, por medio del sistema de ecuaciones anterior.

Por medio de una comparación entre los óxidos teóricos del silo y los efectivos del mismo (resultado de la integración del silo), se puede calcular la composición teórica de la harina cruda después del molino (valores exigidos). La integración del silo se lleva a cabo como se explicó en la sección anterior (6 en figura 6.1), los óxidos teóricos después del molino pueden calcularse según la ecuación:

$$M_{S_i} = (S_{S_i} - S_{I_i} \cdot Q / T) / P + S_{S_i}$$

siendo:

- $M_{S_i}$  = Óxidos teóricos después del molino.
- $S_{S_i}$  = Óxidos teóricos del contenido del silo
- $S_{I_i}$  = Óxidos efectivos del contenido del silo
- $Q$  = Contenido del silo en toneladas
- $T$  = Factor de regualción (del orden de P)
- $P$  = Producción del molino en tons/hr.
- $i$  = Número de óxidos (1 a 4)

Después se pueden calcular los óxidos teóricos antes del molino (mezcla de materia prima sin moler) a partir de los datos de los óxidos teóricos y efectivos después del molino ( los valores efectivos son resultado del análisis químico de la harina cruda), 7 en figura 6.1.

De los óxidos teóricos antes del molino y los datos probables de composición de la materia prima se pueden calcular las partes teóricas según el sistema de ecuaciones siguientes:

$$\begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S_3 & S_4 \\ A_1 & A_2 & A_3 & A_4 \\ F_1 & F_2 & F_3 & F_4 \\ C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_R \\ A_R \\ F_R \\ C_R \end{bmatrix}$$

En donde es subscripto R, indica el valor teórico requerido de composición de la harina cruda.

Este sistema de ecuaciones corresponde a la parte superior (no rayada) del sistema de ecuaciones global para multicomponentes y es utilizada en cada ciclo de regulación.

Es la única parte del sistema que se utiliza durante el desarrollo

del proceso. En esto se puede ver la optimización del sistema y el ahorro de tiempo por la eliminación de la parte rayada del determinante. Cada ciclo de regulación corresponde a cada intervalo de la toma de muestras de harina cruda.

Otro circuito de regulación tiene la función de determinar el ajuste necesario de las cantidades teóricas, esto es, los tiempos de graduación (velocidad) de las pesadoras de cinta. (11 en figura 6.1)

Los tiempos de graduación se determinan a través del uso de curvas de calibración características de cada pesadora, que la computadora distribuye a los elementos de mando.

Este ciclo de regulación es repetido cada dos minutos para asegurar un control permanente y mantener los ajustes calculados de las básculas.

Se demuestra, sin embargo, que no se consigue exactamente con las proporciones calculadas, la mezcla teórica después del molino. Las causas de esto se deben principalmente al tiempo muerto del sistema de regulación y las propiedades del sistema de molienda, así como a los diversos tiempos de paso de los materiales a través del molino. Por medio de el ajuste de las constantes de regulación se pueden mejorar considerablemente los resultados, (en el ejemplo 6.4 que se presenta más adelante, se considera al molino como un homogeneizador ideal). Las desviaciones restantes se toman en cuenta a través de la integración de silos, que ya hemos mencionado anteriormente.

Problemas especiales.

Que la mezcla sea útil para el proceso depende de la forma -

y composición de la materia prima. Aquí hay que tener en cuenta que en cada componente de la materia prima existen cuatro óxidos principales en mayor o menor proporción. En sistemas de cuatro componentes resultarán a menudo valores teóricos de las básculas que no son ajustables, es decir, proporciones mayores a 1<sup>a</sup> menores a 0. No es posible hacer una standardización o normalización. Para conseguir siempre soluciones ajustables se ha tomado otro camino. En la práctica dos de los tres valores teóricos de silo tienen prioridad, sean éstos: KSt y SM. Para la determinación de los valores teóricos se necesitan sólo tres componentes y, por lo tanto un sistema de ecuaciones con una matriz de 3X3, por lo cual resultan naturalmente valores que pueden ajustarse mucho más fácilmente.

Para llevar a cabo esto, se prefija para un componente una parte determinada. Los óxidos de este componente se multiplican por esta parte y se sustraen de los óxidos teóricos del molino. De esta forma se elimina una columna componente). La eliminación de un renglón se consigue por la adición de dos óxidos (por ejemplo: A y F) en cada columna; el resultado es la siguiente ecuación:

$$\begin{bmatrix} S_1 & S_2 & S_3 & S_4 \\ (A_1 + F_1) & (A_2 + F_2) & (A_3 + F_3) & (A_4 + F_4) \\ C_1 & C_2 & C_3 & C_4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_R & -S_4 & \cdot & X_4 \\ (A_R + F_R) & -(A_4 + F_4) & \cdot & X_4 \\ C_R & -C_4 & \cdot & X_4 \end{bmatrix}$$

Con esto ya no se elije libremente el módulo de alúmina sino que tomará cualquier valor. Igualmente resulta un pequeño error en el standard de cal; para corregir este error y la indeterminación matemática

ca, algunos autores mencionan la existencia de un circuito de regulación adicional. (En el método de cálculo de proporcionamiento - que se propone más adelante no es necesaria la reducción a 3X3, dado que los valores mayores a 1 o menores a 0 para las proporciones son tratados en diferente forma a lo que aquí se describe).

Durante el proceso se debe contar con la posibilidad de que uno o varios componentes no estén a disposición, sea por falta de material o por paro de los medios de transporte.

Para resolver adecuadamente este problema es necesario fijar, en estudios preliminares, con qué componentes se pueden todavía formar mezclas aptas y programar esto junto con los programas de regulación. Además se debe comprobar si entonces las curvas de calibración del aparato analizador RFA, se pueden aplicar para los análisis o si se deben aplicar otras curvas de calibración. Cuando ocurre tal interrupción, el programa debe decidir si se puede seguir el proceso, y qué curvas de calibración deben emplearse, o si se debe parar el molino. Además en caso de falta de un componente se debe modificar correspondientemente la ecuación para el cálculo de proporcionamiento.

Otras tareas de los programas de mando y regulación pueden ser: controlar los valores teóricos alimentados en su verosimilitud para evitar predeterminaciones falsas, tomar en cuenta los datos que indican el tipo de harina cruda que se debe preparar, controlar que las básculas estén dispuestas para el funcionamiento - y verificar si se pueden ajustar las porciones teóricas calculadas de la básculas, comprobar hacia qué silo se debe transportar, etc., además de señalar toda clase de interrupciones y averías.

#### Proposición de un nuevo método.<sup>6</sup>

Con base en el método antes descrito para el proporcionamiento automático de materias primas a partir de los datos del análisis de la harina cruda, se propone en esta tesis una modificación y posible mejora al procedimiento.

El siguiente método de cálculo está fundamentado en las propiedades de las matrices, principalmente en el hecho de que pueda existir al menos una matriz que sea equivalente a otra matriz original. El resultado se obtiene tomando medias ponderadas de varias posibilidades de variación extremas y después por aproximaciones sucesivas.

Al igual que en el método de cálculo anterior, éste se basa en la suposición de que se conoce la composición de la materia prima con cierto grado de exactitud, apoyándose en estudios estadísticos de la composición de estas materias. En este caso nuevamente se supone que sólo uno de los componentes de la materia prima varía su composición química, que se calcula a partir de los datos de proporcionamiento y el análisis del crudo resultante; pero esta vez se realiza dicha suposición tantas veces como componentes haya, considerándolos variables cada uno a la vez. De esta manera se elaboran tantas matrices como componentes. Después se toma la media del porcentaje de cada óxido en cada componente de la materia prima, con su correspondiente en cada una de las matrices, ponderándolos de acuerdo a la proporción del componente de la materia prima que corresponda la variación.

La matriz media ponderada así obtenida, sirve de base para el siguiente cálculo de proporcionamiento. Después de varios cálculos.

6. TEMA ORIGINAL

los repetidos a partir de la matriz media ponderada obtenida y del análisis del crudo, los valores de proporcionamiento se aproximan - con gran precisión a el valor real o verdadero, y la matriz de composición de la materia prima se aproxima a una matriz equivalente - a la verdadera, con precisión semejante. Cabe notar que la matriz de - composición resultante, no representa a los valores verdaderos de - la composición química de la materia prima, sino que tan sólo es - una matriz "equivalente", que sirve para calcular las porciones - teóricas. Los valores teóricos de proporcionamiento, como es de es - perarse, satisfacen tanto a la matriz verdadera como a la equivalen - te. Como se puede apreciar facilmente, la precisión de este método - supera grandemente a la del precedente.

Este último método ha sido elaborado durante el desarrollo - de este trabajo por los autores, y no ha sido probado experimental - mente; pero dada su simplicidad y exactitud se propone para su uso - en instalaciones futuras.

#### Ejemplo 6.1.

En este ejemplo se ilustra el método de cálculo antes descri - to de una manera muy sencilla, a partir de una materia prima consti - tuida por dos componentes, compuestos a su vez por dos óxidos impor - tantes normalizados a 100%, y sin tomar en cuenta la velocidad de - recorrido de las materias a través del molino, la integración del - silo, funciones de error, etc.

Suponemos la siguiente matriz de composición de materias primas más probable, obtenida de un estudio estadístico de composición:



<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
%	A	B
S	<u>30</u>	<u>70</u>
C	<u>70</u>	<u>30</u>
Total	100	100

El crudo teórico que debe obtenerse es el siguiente:

<u>%</u>	<u>Crudo Teórico</u>
S	50
C	<u>50</u>
Total	100

Por lo tanto el proporcionamiento correcto teórico para dichas materias primas será:

<u>Proporcionamiento</u>	
$X_a$	0.5
$X_b$	0.5
Total	<u>1.0</u>

Por otra parte si suponemos que la verdadera materia prima se puede representar por la matriz:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
%	A	B
S	<u>30</u>	<u>80</u>
C	<u>70</u>	<u>20</u>
Total	100	100

Cabe hacer la aclaración de que esta materia prima verdadera es completamente desconocida.

El análisis de crudo real obtenido bajo las condiciones de proporcionamiento teórico sobre la materia prima real, naturalmente será el siguiente:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	55
C	45
Total	<u>100</u>

Ahora bien, basados en este análisis de crudo real y con los valores de proporcionamiento anteriores, es posible hacer la suposición individual de que, ya sea que haya variado la composición del componente A o que haya variado la composición de B, respecto al valor teórico más probable:

	<u>Suposición I</u>		<u>Suposición II</u>	
	<u>Variación de A</u>		<u>Variación de B</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	40	70	S	30 80
C	<u>60</u>	<u>30</u>	C	<u>70</u> <u>20</u>
Total	100	100	Total	100 100

Las dos matrices obtenidas (Sup.I y Sup.II) son equivalentes y satisfacen los valores de proporcionamiento anteriores, para el crudo real.

De estas dos matrices se toma una media ponderada al valor de la proporción de A para la I, y de B para la suposición II.

Materia prima media ponderada.

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
S	35	75
C	<u>65</u>	<u>25</u>
Total	100	100

Por último se hace el cálculo de proporcionamiento basado en esta materia prima media, para satisfacer los requerimientos del crudo teórico.

Proporcionamiento

$X_a$	0.625
$X_b$	<u>0.375</u>
Total	1.000

Después de este nuevo proporcionamiento de materias primas, se recibe un nuevo análisis de crudo, repitiéndose las etapas de cálculo anteriores hasta obtener un nuevo proporcionamiento y un análisis de crudo real, y así sucesivamente.

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	48.75
C	<u>51.25</u>
Total	100.00

Suposición I

	<u>A</u>	<u>B</u>
S	33	75
C	<u>67</u>	<u>25</u>
Total	100	100

Suposición II

	<u>A</u>	<u>B</u>
S	35	71.66
C	<u>65</u>	<u>28.34</u>
Total	100	100.00

Materia prima media:

Esta materia prima media, se pondera de acuerdo con el último pro -  
porcionamiento ( $X_a = 0.625$  y  $X_b = 0.375$ ).

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	33.75	73.75
C	<u>66.25</u>	<u>26.25</u>
Total	100.00	100.00

<u>Proporcionamiento</u>	
$X_a$	0.594
$X_b$	<u>0.406</u>
Total	1.000

<u>%</u>	<u>Análisis de cudo</u> (suponiendo que no ha--	
S	50.30	bido cambio en la com-
C	<u>49.70</u>	posición de la materia
Total	100.00	prima verdadera)

<u>Suposición I</u>			<u>Suposición II</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
S	34.27	73.75	S	33.75	74.50
C	<u>65.73</u>	<u>26.25</u>	C	<u>66.25</u>	<u>25.50</u>
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

(suposiciones basadas en la última materia prima media ponderada)

Materia prima media ponderada:

Oxidos %	Componentes	
	A	B
S	34.06	74.06
C	<u>65.94</u>	<u>25.95</u>
Total	100.00	100.00
	<u>Proporcionamiento</u>	
X <sub>a</sub>	0.601	
X <sub>b</sub>	<u>0.339</u>	
Total	1.000	
	<u>Análisis de crudo</u>	
S	49.95	
C	<u>50.05</u>	
Total	100.00	

Como se puede ver, este último análisis se aproxima mucho al crudo teórico requerido, por lo tanto, el proporcionamiento correspondiente se aproxima también a los valores requeridos.

Este es un ejemplo ideal y los valores elegidos para el cálculo no tienen relación estrecha con la realidad.

A continuación se incluyen otros ejemplos con el fin de hacer una demostración aritmética de la aplicación del método en todos los casos, es decir, demostrar que el método es general.

Ejemplo 6.2

Sean las mismas condiciones del ejemplo anterior, pero con la siguiente materia prima verdadera:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	36	68
C	<u>64</u>	<u>32</u>
Total	100	100

El proporcionamiento correcto a que se debe llegar, para satisfacer las condiciones del crudo teórico es:

	<u>Proporcionamiento</u>
$X_a$	0.5625
$X_b$	<u>0.4375</u>
Total	1.0000

El análisis de crudo para la proporción  $X_a = 0.50$  y  $X_b = 0.50$  teórica, es el siguiente:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	52.0
C	48.0
Total	100.0

Al igual que en el ejemplo anterior se hacen las dos suposiciones - correspondientes a las variaciones de A y B, y luego se toma el valor medio ponderado, como ya se ha explicado:

	<u>Suposición I</u>		<u>Suposición II</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	
S	34	70	S	30	74
C	<u>66</u>	<u>30</u>	C	<u>70</u>	<u>26</u>
Total	100	100	Total	100	100

Materia prima media:

<u>Oxido</u>	<u>Componente</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	32	72
C	<u>68</u>	<u>28</u>
Total	100	100

Proporcionamiento

$X_a$	0.55
$X_b$	0.45
Total	1.00

Suposición I

Suposición II

<u>A</u>		<u>B</u>			<u>A</u>		<u>B</u>
S	32.73	72	S	32	72.89		
C	<u>67.27</u>	28	C	<u>68</u>	<u>27.11</u>		
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00		

De acuerdo con el análisis de crudo obtenido:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	50.4
C	<u>49.6</u>
Total	100.0

Materia prima media:

Oxido      Componente

<u>%</u>	<u>A</u> <u>B</u>	
S	32.4	72.4
C	<u>67.6</u>	<u>27.6</u>
Total	100.0	100.0

Proporcionamiento

$X_a$	0.56
$X_b$	0.44
Total	1.00

En este ejemplo la materia prima verdadera se desvía menos de la materia prima más probable, por lo que se llega al valor de proporcio-

namiento requerido más rápidamente, en el caso anterior ( 6.1) la -  
materia prima verdadera coincide con una de las suposiciones de va-  
riación extrema.

Siguiendo con el ejemplo 6.2, ahora suponemos que la materia prima-  
verdadera cambia durante el proceso.

Sea la materia prima verdadera.

<u>Oxido</u>	<u>Componente</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	32	69
C	68	31
Total	100	100

Entonces el análisis de crudo recibido será:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	48.28
C	51.72
Total	100.00

	<u>Suposición I</u>			<u>Suposición II</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
S	29.33	72.4	S	32.4	68.49
C	70.67	27.6	C	67.6	31.51
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

Materia prima media:

<u>Oxido</u>	<u>Componente</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	30.68	70.68
C	69.32	29.32
Total	100.00	100.00



	<u>Proporcionamiento</u>
X <sub>a</sub>	0.517
X <sub>b</sub>	0.483
Total	<u>1.000</u>

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	49.87
C	50.13
Total	<u>100.00</u>

Que como se puede ver, se aproxima al valor de la composición del crudo teórico. Por lo tanto cualquier variación de la composición de la materia prima durante el proceso, puede ser compensada rápidamente a través del nuevo proporcionamiento.

Ejemplo 6.3.

Caso de un crudo de tres componentes.

El objetivo de este ejemplo es demostrar que este método de cálculo es aplicable sobre cualquier número de componentes de la harina cruda. Cuando se incrementa el número de componentes, el orden del determinante para el cálculo de proporcionamiento aumenta en igual número, esto puede ocasionar una variación en la velocidad con que se aproximan los valores obtenidos a los valores verdaderos. En general puede suceder un retardo, sin embargo, se puede notar que son más importantes las magnitudes de desviación de los valores verdaderos a los valores más probables de la composición de las materias primas, cuanto más grandes sean estas desviaciones, mayor será el retardo en la aproximación de los valores de proporcionamiento obtenidos a los verdaderos para un valor de tolerancia determinado.

nado.

Sea la matriz de materia prima más probable:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>		
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
S	70	30	30
F	20	60	20
C	10	10	50
Total	100	100	100

El crudo teórico que debe obtenerse es el siguiente:

<u>%</u>	<u>Crudo Teórico</u>
S	43.29
F	33.30
C	23.31
Total	100.00

El proporcionamiento teórico para dichas materias será:

	<u>Proporcionamiento</u>
X <sub>a</sub>	0.333
X <sub>b</sub>	0.333
X <sub>c</sub>	0.333
Total	0.999

La materia prima verdadera se representa por la matriz:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>		
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
S	75	30	30
F	15	60	15
C	10	10	55
Total	100	100	100

El análisis de crudo real, obtenido bajo las condiciones de proporcionamiento teórico:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	44.955
F	29.970
C	<u>24.975</u>
Total	99.900

Suposiciones de variación:

Suposición I			Suposición II			Suposición III		
<u>Variación de A</u>			<u>Variación de B</u>			<u>Variación de C</u>		
<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
75.00	30	30	70	35.00	30	70	30	35.0
10.00	60	20	20	50.00	20	20	60	10.0
<u>15.00</u>	<u>10</u>	<u>50</u>	<u>10</u>	<u>15.00</u>	<u>50</u>	<u>10</u>	<u>10</u>	<u>55.0</u>
100.0	100	100	100	100.00	100	100	100	100.0

Materia prima media ponderada:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>		
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
S	71.595	31.635	31.635
F	16.650	56.610	16.650
C	<u>11.655</u>	<u>11.655</u>	<u>51.615</u>
Total	99.900	99.900	99.900

El proporcionamiento que satisface a los valores de crudo teóricos:

	<u>Proporcionamiento</u>
X <sub>a</sub>	0.296
X <sub>b</sub>	0.407
X <sub>c</sub>	<u>0.296</u>
Total	0.999

El siguiente análisis de crudo real, bajo las condiciones del nuevo  
proporcionamiento, es como sigue:

	<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S		43.1241
F		33.7494
C		<u>23.1245</u>
Total		99.9980

Las suposiciones de variación correspondientes a este análisis y -  
proporcionamiento, son como sigue:

Suposición I

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
71.028	31.635	31.635
18.195	56.610	16.650
<u>11.021</u>	<u>11.655</u>	<u>51.615</u>
100.243	99.900	99.900

Suposición II

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
71.595	31.237	31.635
16.650	57.691	16.650
<u>11.655</u>	<u>11.211</u>	<u>51.615</u>
99.900	100.139	99.900

Suposición III

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
71.595	31.635	31.067
16.650	56.610	18.194
<u>11.655</u>	<u>11.655</u>	<u>50.982</u>
99.900	99.900	100.243

La materia prima media ponderada es:

	<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>		
	<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
S		71.4282	31.4685	31.4687
F		17.0999	57.0593	17.0999
C		<u>11.4699</u>	<u>11.4698</u>	<u>51.4293</u>
Total		99.9980	99.9980	99.9980

El proporcionamiento correspondiente es:

	<u>Proporcionamiento</u>
$X_a$	0.2966
$X_b$	0.4058
$X_c$	<u>0.2966</u>
Total	0.9990

Que como se ve, coincide aproximadamente con el valor de proporcionamiento teórico y satisface a los valores del crudo requeridos - teóricos.

#### Ejemplo 6.4

En este último ejemplo se trata el caso de un crudo de dos componentes considerando la velocidad de recorrido de las materias primas a través del molino y el llenado del silo de homogeneización, suponiendo que tanto dentro del molino como en el silo se lleva a cabo una homogeneización ideal del 100% de eficiencia, es decir, - que la composición del material dentro de estos equipos es igual - en todos los puntos para un momento determinado, sin tomar en cuenta factores de regulación, eficiencia, y sin cuantificar los errores o determinar las funciones de error. El sistema de molienda es continuo y el silo de homogeneización aquí considerado es discontinuo o por lotes. El objetivo de esta ampliación del método es tener en todo momento dentro del silo una composición de material-crudo lo más próxima posible al valor teórico requerido. Por otra parte, es importante notar en este ejemplo el efecto que causan dichas consideraciones sobre la regulación, produciendo un "sobretiro", a la vez que los valores se van aproximando a los verdaderos originando un efecto de atenuación de la oscilación. Esto se -

ilustra claramente en la gráfica de los valores obtenidos.

Tomando como base de cálculo 100Kg/hr de alimentación al molino y las características del equipo siguientes:

Equipo analizador de crudo: un análisis cada hora

Equipo de molienda: 500 Kg de capacidad, continuo.

Silo de homogeneización: 3,000 Kg de capacidad, discontinuo

Sea la matriz de materia prima más probable, la siguiente:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	30	70
C	70	30
Total	100	100

La composición de la materia prima verdadera desconocida.

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
<u>%</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
S	40	70
C	60	30
Total	100	100

El crudo teórico requerido:

<u>%</u>	<u>Crudo teórico</u>
S	50
C	50
Total	100

Y los valores de proporcionamiento teóricos a que se debe llegar:

	<u>Proporcionamiento</u>
$X_a$	0.6666
$X_b$	0.3333
Total	0.9999

	<u>Proporcionamiento</u>
$X_a$	0.6666
$X_b$	<u>0.3333</u>
Total	0.9999

Dada la materia prima más probable, la proporción inicial - para llenar el molino, será la siguiente:

	<u>Proporcionamiento</u>
$X_a$	0.50
$X_b$	<u>0.50</u>
Total	1.00

I.-Inicio.

Después de llenar el molino con la materia prima en la proporción - inicial, se obtienen los primeros 100 Kg de crudo, que van al silo, con el análisis siguiente:

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	55
C	<u>45</u>
Total	100

Basándose en estos últimos datos se hacen las siguientes suposiciones:

Suposición I			Suposición II		
<u>Variación de A</u>			<u>Variación de B</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>		<u>A</u>	<u>B</u>
S	40	70	S	30	80
C	<u>60</u>	<u>30</u>	C	<u>70</u>	<u>20</u>
Total	100	100	Total	100	100

La materia prima media ponderada:

<u>Oxidos</u>	<u>Componentes</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>
S	35	75
C	65	25
Total	100	100

Dado que en el silo tenemos 100 Kg de harina cruda de composición de finida por el análisis de crudo correspondiente, para compensar la diferencia de esta composición con los valores teóricos requeridos del crudo, la nueva composición requerida para los siguientes 100 - Kg de harina cruda quedará determinada por el siguiente balance de material:

$$\sum_i Q_i \cdot S_i = Q_t \cdot S_t$$

En donde:

$Q_i$  = cantidad agregada al silo del crudo

$S_i$  = fracción en peso del óxido S en el crudo agregado.

$Q_t$  = cantidad de crudo total dentro del silo.

$S_t$  = fracción en peso del óxido S total dentro del silo.

$$100 \cdot 0.55 + 100 \cdot S_{\text{requerido}} = 200 \cdot 0.50$$

de donde:  $S_{\text{req.}} = 0.45$

por tanto:  $C_{\text{req.}} = 0.55$

Con estos valores se puede llevar a cabo el cálculo de proporciónamiento para los siguientes 100 Kg de crudo:

Proporcionamiento

$$35 X_a + 75 X_b = 45$$

$$65 X_a + 25 X_b = 55$$

De donde:

$$X_a = 0.75 \quad \text{y} \quad X_b = 0.25$$



La mezcla de materias primas que entra al molino tendrá la siguiente composición (antes del molino):

$$Q_1 \cdot S_1 + Q_m \cdot S_m = Q_2 \cdot S_2$$

en donde:

$Q_1$  = cantidad de crudo dentro del molino = 400 Kg con composición  $S_1$ .

$S_1$  = composición correspondiente a la cantidad  $Q_1$  (análisis de crudo anterior).

$Q_m$  = cantidad de materia prima que entra en el molino.

$S_m$  = composición teórica virtual de la mezcla de materias primas.

$Q_2$  = cantidad total de material dentro del molino.

$S_2$  = composición del material dentro del molino, (análisis nuevo de crudo).

<u>%</u>	<u>Análisis de crudo</u>
S	0.53.5
C	<u>0.46.5</u>
Total	100.00

Entonces:  $400 \cdot 0.55 + 100 \cdot S_m = 500 \cdot 0.535$

$$S_m = 47.5$$

$$\text{y } C_m = 52.5$$

II.- En base a la matriz de materia prima media anterior se calculan las variaciones supuestas de los componentes A y B, de tal manera que para los valores de proporcionamiento anteriores, los valores  $S_m$  y  $C_m$  sean satisfechos. Es decir, a partir de las relaciones:  $S_a X_a + S_b X_b = S_m$  y  $C_a X_a + C_b X_b = C_m$ , pueden calcularse los nuevos valores de concentración, despejando  $S_a$  y  $C_a$  de sus ecuaciones respectivas,

o  $S_b$  y  $C_b$ , según se considere que varíe A o varíe B.

Suposición I			Suposición II		
	A	B		A	B
S	38.33	75	S	35	85
C	61.67	25	C	65	15
Total	100.0	100.0	Total	100	100

Materia prima media ponderada:

Oxido	Componente	
%	A	B
S	37.5	77.5
C	62.5	22.5
Total	100.0	100.0

Balance dentro del silo:

$$100 \times 0.55 + 100 \times 0.535 + 100 S_{req.} = 300 \times 0.5$$

de donde:  $S_{req.} = 0.415$  y  $C_{req.} = 0.585$

Proporcionamiento:

$$37.5 X_a + 77.5 X_b = 41.5$$

$$62.5 X_a + 22.5 X_b = 58.5$$

De donde:  $X_a = 0.9001$

$$X_b = 0.0999$$

El siguiente análisis de crudo es:

%	Análisis de crudo
S	51.4
C	48.6
Total	100.0

La composición de la mezcla de materias primas que entra al molino:

$$400 \times 0.535 + 100 \times S_m = 500 \times 0.514$$

De donde:  $S_m = 42.97$

$C_m = 57.03$

En los siguientes pasos de cálculo se opera análogamente. En este ejemplo la materia prima verdadera no varía su composición a lo largo del proceso. A continuación se presentan los resultados obtenidos en 29 etapas de cálculo de este ejemplo, con el fin de mostrar la aproximación de los valores obtenidos de proporcionamiento a el valor requerido, a través de la atenuación de la oscilación causada por el sobre-tiro natural del sistema, dando lugar a la estabilización de las variables con la consecuente estabilidad de la composición del crudo, manteniéndola dentro de ciertos límites de tolerancia.

Tabla 6.2

	Materia prima		Valores	Propor -	Análisis	Mezcla de mate
	A	B	requeridos	cionamiento.	crudo.	ria prima -
	media pondera		de silo.	fracción en	%	ant. molino.
	da.		%	peso		%
1	35	75	$S_r = 45.00$	$x_a = 0.7500$	$S = 53.50$	$S_m = 47.50$
	65	25	$C_r = 55.00$	$x_b = 0.2500$	$C = 46.50$	$C_m = 52.50$
2	37.50	77.50	$S_r = 41.50$	$x_a = 0.9001$	$S = 51.40$	$S_m = 42.97$
	62.50	22.50	$C_r = 58.50$	$x_b = 0.0999$	$C = 48.60$	$C_m = 57.03$
3	39.00	79.00	$S_r = 40.10$	$x_a = 0.9750$	$S = 49.28$	$S_m = 40.82$
	61.00	21.00	$C_r = 59.90$	$x_b = 0.0250$	$C = 50.72$	$C_m = 59.18$
4	39.72	79.72	$S_r = 40.82$	$x_a = 0.9725$	$S = 47.59$	$S_m = 40.82$
	60.28	20.28	$C_r = 59.18$	$x_b = 0.0275$	$C = 52.41$	$C_m = 59.18$
5	39.72	79.72	$S_r = 43.23$	$x_a = 0.9124$	$S = 46.60$	$S_m = 42.63$
	60.28	20.28	$C_r = 56.77$	$x_b = 0.0876$	$C = 53.40$	$C_m = 57.37$
6	39.12	79.12	$S_r = 46.63$	$x_a = 0.8123$	$S = 46.40$	$S_m = 45.63$
	60.88	20.88	$C_r = 53.37$	$x_b = 0.1877$	$C = 53.60$	$C_m = 54.37$

Tabla 6.2 cont.

	Materia prima Valores			Propor-	Análisis	Mezcla de mate	
	media pondera	requeridos	de silo.			cionamiento.	crudo.
da.	A	B	%	fracción en	%	%	
				peso			
7	38.12	78.12	$S_r = 50.23$	$X_a = 0.6974$	$S = 46.94$	$S_m = 49.08$	
	61.88	21.88	$C_r = 49.77$	$X_b = 0.3026$	$C = 53.06$	$C_m = 50.92$	
8	36.97	76.97	$S_r = 53.29$	$X_a = 0.5513$	$S = 48.24$	$S_m = 53.46$	
	63.03	23.03	$C_r = 46.71$	$X_b = 0.4487$	$C = 51.76$	$C_m = 46.54$	
9	35.51	75.51	$S_r = 55.05$	$X_a = 0.5116$	$S = 49.52$	$S_m = 54.65$	
	64.49	24.49	$C_r = 44.95$	$X_b = 0.4884$	$C = 50.48$	$C_m = 45.35$	
10	35.13	75.12	$S_r = 55.53$	$X_a = 0.4898$	$S = 50.68$	$S_m = 55.31$	
	64.88	24.88	$C_r = 44.47$	$X_b = 0.5102$	$C = 49.32$	$C_m = 44.69$	
11	34.90	74.90	$S_r = 54.85$	$X_a = 0.5013$	$S = 51.54$	$S_m = 54.96$	
	65.10	25.10	$C_r = 45.15$	$X_b = 0.4987$	$C = 48.46$	$C_m = 45.04$	
12	35.01	75.01	$S_r = 53.31$	$X_a = 0.5426$	$S = 51.97$	$S_m = 53.73$	
	64.99	24.99	$C_r = 46.69$	$X_b = 0.4574$	$S = 48.03$	$C_m = 46.27$	
13	35.43	75.43	$S_r = 51.34$	$X_a = 0.6022$	$S = 51.96$	$S_m = 51.93$	
	64.57	24.57	$C_r = 48.66$	$X_b = 0.3978$	$C = 48.04$	$C_m = 48.07$	
14	36.02	76.02	$S_r = 49.38$	$X_a = 0.6662$	$S = 51.57$	$S_m = 50.01$	
	63.98	23.98	$C_r = 50.62$	$X_b = 0.3338$	$C = 48.43$	$C_m = 49.99$	
15	36.66	76.66	$S_r = 47.80$	$X_a = 0.7215$	$S = 50.93$	$S_m = 48.35$	
	63.34	23.34	$C_r = 52.20$	$X_b = 0.2785$	$C = 49.07$	$C_m = 51.65$	
16	37.22	77.22	$S_r = 46.87$	$X_a = 0.7585$	$S = 50.19$	$S_m = 47.24$	
	62.78	22.78	$C_r = 53.13$	$X_b = 0.2415$	$C = 49.81$	$C_m = 52.76$	
17	37.59	77.59	$S_r = 46.68$	$X_a = 0.7726$	$S = 49.52$	$S_m = 46.82$	
	62.41	22.41	$C_r = 53.32$	$X_b = 0.2274$	$C = 50.48$	$C_m = 53.18$	
18	37.73	77.73	$S_r = 47.16$	$X_a = 0.7641$	$S = 49.03$	$S_m = 47.08$	
	62.27	22.27	$C_r = 52.84$	$X_b = 0.2359$	$C = 50.97$	$C_m = 52.92$	

Tabla 6.2 cont.

	Materia prima		Valores	Propor-	Análisis	Mezcla de ma
	media pondera	da.	requeridos	cionamiento.	crudo.	teria prima
	A	B	de silo	Fracción en	%	ant. molino.
			%	peso		%
19	37.64	77.64	$S_r = 48.13$	$X_a = 0.7377$	$S = 48.80$	$S_m = 47.87$
	62.36	22.36	$C_r = 51.87$	$X_b = 0.2623$	$C = 51.20$	$C_m = 52.13$
20	37.38	77.38	$S_r = 49.34$	$X_a = 0.7010$	$S = 48.83$	$S_m = 48.97$
	62.62	22.62	$C_r = 50.66$	$X_b = 0.2990$	$C = 51.17$	$C_m = 51.03$
21	37.01	77.01	$S_r = 50.51$	$X_a = 0.6648$	$S = 49.07$	$S_m = 50.06$
	62.99	22.99	$C_r = 49.49$	$X_b = 0.3352$	$C = 50.93$	$C_m = 49.94$
22	36.65	76.65	$S_r = 51.43$	$X_a = 0.6305$	$S = 49.48$	$S_m = 51.09$
	63.35	23.35	$C_r = 48.57$	$X_b = 0.3695$	$C = 50.52$	$C_m = 48.91$
23	36.30	76.30	$S_r = 51.95$	$X_a = 0.6088$	$S = 49.93$	$S_m = 51.74$
	63.70	23.70	$C_r = 48.05$	$X_b = 0.3912$	$C = 50.07$	$C_m = 48.26$
24	36.09	76.09	$S_r = 52.02$	$X_a = 0.6016$	$S = 50.33$	$S_m = 51.95$
	63.91	23.91	$C_r = 47.98$	$X_b = 0.3984$	$C = 49.67$	$C_m = 48.05$
25	36.02	76.02	$S_r = 51.79$	$X_a = 0.6082$	$S = 50.62$	$S_m = 51.76$
	63.98	23.98	$C_r = 48.31$	$X_b = 0.3918$	$C = 49.38$	$C_m = 48.24$
26	36.08	76.08	$S_r = 51.07$	$X_a = 0.6252$	$S = 50.74$	$S_m = 51.24$
	63.92	23.92	$C_r = 48.93$	$X_b = 0.3748$	$C = 49.26$	$C_m = 48.76$
27	36.25	76.25	$S_r = 50.33$	$X_a = 0.6481$	$S = 50.71$	$S_m = 50.56$
	63.75	23.75	$C_r = 39.67$	$X_b = 0.3519$	$C = 49.29$	$C_m = 49.44$
28	36.48	76.48	$S_r = 49.62$	$X_a = 0.6715$	$S = 50.54$	$S_m = 49.85$
	63.52	23.52	$C_r = 50.38$	$X_b = 0.3285$	$C = 49.46$	$C_m = 50.15$
29	36.71	76.71	$S_r = 49.09$	$X_a = 0.6906$	$S = 50.28$	$S_m = 49.28$
	63.29	23.29	$C_r = 50.91$	$X_b = 0.3094$	$C = 49.72$	$C_m = 50.72$

Tabla 6.2 (Última columna).

Composición dentro  
del silo. %

1	$S_s = 55.00$ $C_s = 45.00$	3	$S_s = 53.30$ $C_s = 46.70$	5	$S_s = 51.35$ $C_s = 48.65$	7	$S_s = 49.97$ $C_s = 50.13$
2	$S_s = 54.25$ $C_s = 45.75$	4	$S_s = 52.30$ $C_s = 47.70$	6	$S_s = 50.56$ $C_s = 49.44$	8	$S_s = 49.59$ $C_s = 50.41$
9	$S_s = 49.44$ $C_s = 50.56$	14	$S_s = 50.04$ $C_s = 49.96$	19	$S_s = 50.10$ $C_s = 49.90$	24	$S_s = 49.92$ $C_s = 50.08$
10	$S_s = 49.45$ $C_s = 50.55$	15	$S_s = 50.15$ $C_s = 49.85$	20	$S_s = 50.03$ $C_s = 49.97$	25	$S_s = 49.93$ $C_s = 50.07$
11	$S_s = 49.56$ $C_s = 50.44$	16	$S_s = 50.20$ $C_s = 49.80$	21	$S_s = 49.98$ $C_s = 50.02$	26	$S_s = 49.96$ $C_s = 50.04$
12	$S_s = 49.72$ $C_s = 50.28$	17	$S_s = 50.20$ $C_s = 49.80$	22	$S_s = 49.93$ $C_s = 50.07$	27	$S_s = 49.99$ $C_s = 50.01$
13	$S_s = 49.90$ $C_s = 50.10$	18	$S_s = 50.16$ $C_s = 49.84$	23	$S_s = 49.91$ $C_s = 50.09$	28	$S_s = 50.01$ $C_c = 49.99$
						29	$S_s = 50.03$ $C_s = 49.97$

De los resultados de este ejemplo, podemos hacer las siguientes observaciones:

- Se puede apreciar la periodicidad respecto al tiempo (para intervalos de muestreo y régimen de alimentación al molino constantes) de los puntos en que se obtienen mezclas de materias primas de composición ideal, mismos en que se obtienen los valores de proporcionamiento teóricos requeridos.

Tales puntos son, en este caso en particular, el número 7, el 14, el 21 y el 28.

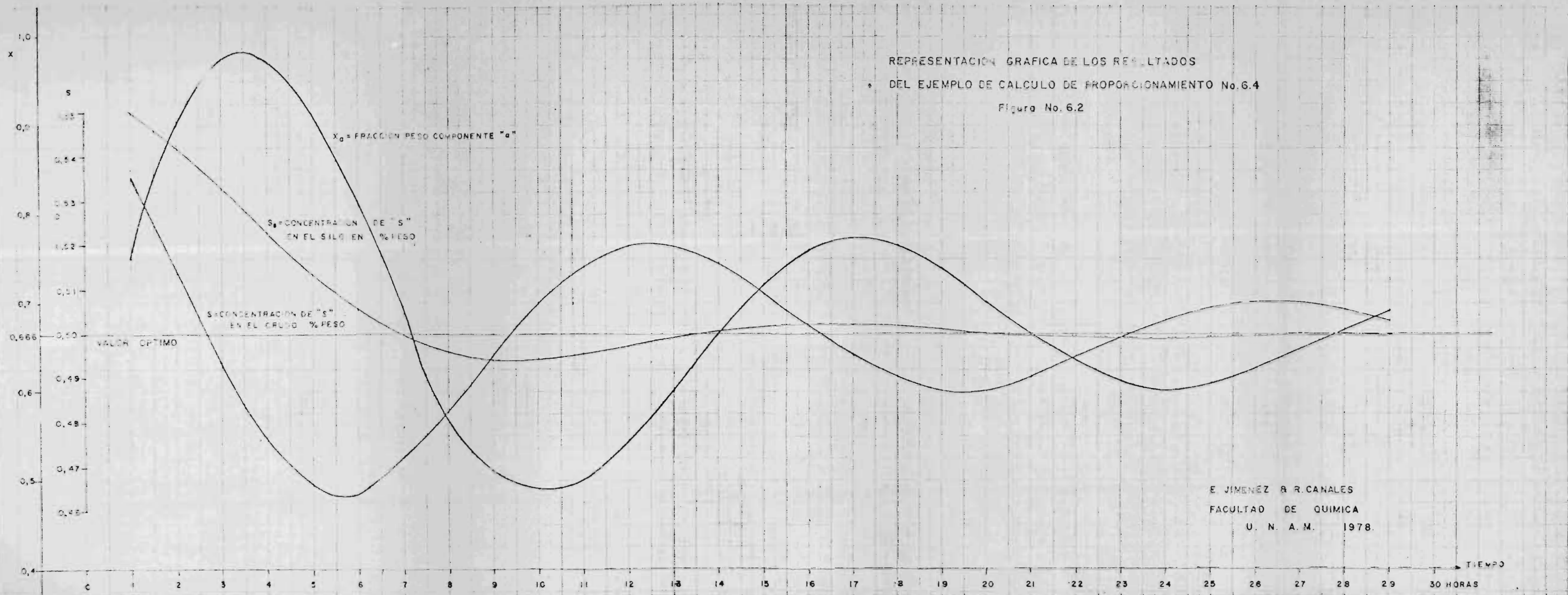
- En el punto número 7, los valores obtenidos son muy inexactos debido al marcado sobretiro del sistema.
- En el punto 14, se obtienen valores con mayor exactitud y precisión. En este punto se revela la identidad de la materia prima verdadera, a través de su matriz equivalente.
- En los puntos 21 y 28, se esperaría mayor exactitud de los resultados, dada la mayor aproximación de la generalidad de los mismos, pero debido al error operacional, la precisión disminuye. Estos errores se minimizan mediante el uso de mayor capacidad del calculador y mediante la introducción de las funciones de error pertinentes.
- A partir del punto 21, la composición química del crudo que sale del molino varía por menos de una unidad de por ciento, es decir, por unas cuantas décimas; mientras que la composición del mismo dentro del silo, a partir del punto 6 varía por sólo unas décimas, y a partir del punto 20 sólo unas centésimas de por ciento, esto debido al efecto de homogeneización.

En la figura 6.2, se representan los puntos de la tabla 6.2, para los valores de proporcionamiento, composición del crudo saliendo del molino y dentro del silo. De donde por medio de un simple análisis cualitativo de las pendientes de la curva, se pueden apreciar los efectos de atenuación de la oscilación, y aproximación de los valores calculados a los valores requeridos.

En este ejemplo se ha presentado el método de calculo de proporcionamiento de materias primas, propuesto anteriormente,

aplicado a un modelo matemático ideal, del sistema de molienda y -  
homogeneización de harina cruda. Los valores de capacidades, compo-  
siciones, intervalos de tiempo, etc., no tienen relación estrecha-  
con los que se utilizan en la realidad.





## C A P I T U L O VII

ANALISIS ECONOMICO DE ALTERNATIVAS PARA EL PROPOR-  
CIONAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS; OPERACION MANUAL O  
AUTOMATICA

Introducción

Métodos de análisis económico de alternativas

Aplicación de los métodos de análisis económico de  
alternativas

## C A P I T U L O   V I I

### ANALISIS ECONOMICO DE ALTERNATIVAS PARA EL PROPORCIONAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS, OPERACION MANUAL O AUTOMATICA.<sup>1</sup>

#### Introducción.

Cuando se invierte un capital en un proyecto o empresa, es necesario saber qué tanto provecho o ganancia se obtendrá de ello, o si será más ventajoso invertir en otra forma o simplemente no invertir. Por otra parte, cuando la inversión adicional en un proyecto es relativamente alta respecto al total del capital que puede invertirse en otro, es indispensable hacer un análisis lo más riguroso posible de la utilización del capital en una u otra forma de inversión.

En la mayoría de los casos, se derivan de una inversión adicional en un proyecto o empresa beneficios cuantificables, tales como aumento de la producción, disminución del costo de operación etc. En otras ocasiones los beneficios que pueden obtenerse de una inversión adicional son difícilmente cuantificables, o puede tratarse de resultados a largo plazo, como alargamiento de la vida útil de los equipos, y algunos otros beneficios no-cuantificables como la adquisición de prestigio en el mercado, etc.

1. Basado en las técnicas presentadas por:  
PETERS M.S. & K.D. TIMERHAUS, Plant design economics  
For chemical engineers, Second edition, Mc. Graw  
Hill-Kogakusha, Ltd., Tokio, Japón, 1968

Es posible que un proyecto, que en un análisis preliminar no resulte conveniente o rentable, mediante la adición de un capital relativamente pequeño y un nuevo análisis económico, resulte más atractivo para el inversionista.

En particular, cuando se hace una inversión adicional para automatizar un proceso completa o parcialmente, como es el caso de la automatización del proporcionamiento de las materias primas, que como hemos mencionado puede formar parte del sistema total de automatización de una planta o integrarse como un conjunto individual e independiente, los beneficios que en la práctica se han obtenido no sólo justifican esa inversión adicional sino que la hacen indispensable para obtener un lugar relativamente ventajoso dentro de la competencia del mercado.

Los beneficios que se obtienen de la automatización varían, dependiendo de la capacidad de producción de las plantas en donde se aplica, el costo de los equipos de proceso y los de automatización, el costo del producto y el precio de venta; pero en general se hacen más apreciables dichos beneficios en plantas de gran escala.

El grado de desarrollo actual de las técnicas de automatización y los beneficios económicos obtenidos que de su aplicación se han derivado, han favorecido su utilización en toda clase de industrias, por lo que en nuestros días, la mayoría de los nuevos proyectos incluyen ya sistemas y equipos automáticos y puestos de mando centrales para el control completo de las plantas; sin embargo, muchas de las industrias de proceso que están siendo automatizadas no cuentan con sistemas automáticos para el proporcionamiento de sus materias

primas.

En la industria de elaboración de cemento Portland se ha iniciado desde hace pocos años el estudio y la aplicación de las técnicas de proporcionamiento automático de las materias primas, y los resultados obtenidos actualmente muestran los innumerables beneficios que de esto se han obtenido, siendo entre los principales:

- se han observado incrementos de la producción de 10 a 40%,
- el costo de operación se reduce de 10 a 20%,
- se favorece la calidad del producto a niveles de competencia internacional, es decir, se alcanza la calidad de exportación,
- prolongación de la vida útil de los equipos, tales como molinos, hornos ( refractario), etc.,
- consumo menor de energía debido a la mejor estabilidad de proceso
- mayor continuidad de operación; se produce continuamente por un tiempo mayor al 20% del tiempo de operación con proporcionamiento manual,
- obtención de mayor prestigio y mejor posición de competencia en el mercado.

Es de esperarse que la introducción del proporcionamiento automático en una planta, requiera de una inversión adicional sobre la inversión total para el proyecto e instalación de la misma sin este servicio automático. Es por lo tanto, necesario hacer un análisis económico cada vez que se proyecte la automatización completa o parcial de una planta, con el fin de verificar que se justifique la inversión adicional que esto requiere.

### Métodos de análisis económico de alternativas.

El análisis de las alternativas, (en este caso proporciona - miento manual o automático de materias primas), puede llevarse a - cabo por varios métodos, pero siempre deben analizarse las alterna - tivas sobre una misma base y al mismo tiempo. Un análisis económi - co de alternativas es útil únicamente para la empresa o proyecto - para el cual fué hecho, y debe repetirse para cada caso individual basándose en las condiciones particulares del proceso (producción, costos, P.ej) y la localidad ( precios, leyes, P.ej).

Las bases para la evaluación de la rentabilidad de un pro - yecto no son sólomente obtener las máximas ganancias, sino que se - consideran otros factores como la rapidez de recuperación de la in - versión inicial, y el costo del capital invertido (intereses). Es - to se hace generalmente tomando en cuenta el valor del dinero en - el futuro durante la vida útil del proyecto. Por otra parte se con - sidera en la actualidad y en nuestro país que una inversión es con - veniente, cuando redictúe por lo menos de 10 a 20% anualmente después de impues - tos dependiendo esto del riesgo involucrado en la inversión.

Los métodos más empleados para la evaluación de alternati - vas y rentabilidad son:

- Razón de recuperación de la inversión inicial (Rate of return - over investment, ROI)
- Mínimo período de pago ( Minimum payout period)
- Flujo de efectivo descontado (Discounted cash flow)
- Valor presente (Present worth)
- Costo de capital ( Capitalized costs)

De estos métodos, los más empleados y recomendables son: Flujo de efectivo descontado y valor presente. El método de mínimo período de pago no toma en cuenta el capital de trabajo y no toma en consideración a los últimos años de vida útil del proyecto, por lo que sólo se utiliza en estudios preliminares. El método de costo de capital tiene un uso limitado a ciertos casos y sólo se obtienen buenos resultados cuando se aplica en el caso apropiado. El método de la razón de recuperación de la inversión, no incluye el valor del dinero en el tiempo y sólo sirve para estudios preliminares.

#### Aplicación de los métodos de análisis económicos de alternativas.

La aplicación de los métodos antes mencionados será ilustrada mediante un ejemplo. Los datos utilizados en este ejemplo, tales como precio de venta, costo de operación, y capital de trabajo, han sido tomados de un promedio de algunas empresas cementeras dentro del Valle de México; los valores son de moneda nacional y en pesos-corrientes de Mayo de 1978. Para el promedio de los datos, se tomó como base una producción diaria de 1000 ton/día de cemento.

#### Ejemplo 7.1

Análisis económico de las alternativas: proporcionamiento manual o automático de materias primas, para la producción de cemento Portland.

Se considera una planta de producción de cemento, parcialmente automática, con una producción diaria de 1000 ton/día de cemento. El proceso es por vía seca, con horno rotatorio horizontal alimentado con gas combustible, y con molino rotatorio horizontal de -

bolas. El proceso es seguido por 330 días al año y el resto del tiempo es detenido para reparaciones y por otras causas.

Si se presenta la alternativa de operar con proporcionamiento de las materias primas, ya sea manual o automáticamente, se hará un análisis económico, para este caso se considerará que el riesgo de la inversión en ambos casos es aproximadamente el mismo. La política de la empresa dicta que las utilidades después de impuestos deben ser al menos de 20%. La depreciación de los equipos se considera lineal en el tiempo, conforme a los porcentajes máximos permitidos por la Ley del Impuesto Sobre la Renta, vigente en 1977. El valor del terreno y los costos de iniciación de operaciones, son muy variables y en este caso no son tomados en cuenta, siendo en la mayoría de los casos poco apreciables.

Datos.

Proporcionamiento	Inversión total de capital fijo. \$	Inversión de capital de trabajo	Valor de recuperación al fin de vida.
Automático	503,390,000	50,000,000	50,000,000
Manual	483,390,000	50,000,000	50,000,000

Proporcionamiento	Vida útil Años	Flujo de efectivo anual (cte.)	Gastos de operación anual. \$
Automático	14	254,660,000	115,900,000
Manual	14	237,450,000	128,800,000

Nota: Se considera la vida útil igual para ambos casos, aún cuando en el caso "Automático" es mayor. El flujo de efectivo anual, es después de impuestos.

Cálculo del flujo de efectivo después de impuestos:



Ingreso.- Automático 1,100 ton/día x 330 día x 878 \$/ton  
= \$ 318,714,000  
Manual 1,000 ton/día x 330 día x 878 \$/ton  
= \$ 289,740,000

Gastos.- Costo de operación anual + depreciación anual  
Automático 115,900,000 + (1/14 x 503,390,000)  
= \$ 152,000,000  
Manual 128,800,000 + (1/14 x 483,390,000)  
= \$ 163,330,000

Impuesto.- ( Ingreso - gasto) imp.  
Automático (318,714,000 - 152,000,000)0.42 (LISR  
= \$ 65,077,000 -Méx. 1977).  
Manual (289,740,000 - 163,330,000) 0.42  
= \$ 53,092,000

Ganancia Neta

después de imp.- Ingreso - depreciación - impuesto  
Automático 318,714,000 - 36,000,000 - 65,077,000  
= \$ 217,150,000  
Manual 289,740,000 - 32,000,000 - 53,092,000  
= \$ 201,580,000

Flujo de efectivo

después de impuesto.- Ganancia neta + depreciación  
Automático \$ 254,660,000  
Manual \$ 237,450,000

Nota: Se ha considerado que la producción para el caso "Automático"  
se incrementa en 10%.

a) Método de la razón de recuperación de la inversión inicial.

(ROI)

Proporcionamiento	Inversión inicial	Ganancia neta
	total \$	anual \$
Automático	553,390,000	217,150,000
Manual	533,390,000	201,580,000

El porcentaje de recuperación anual para la operación manual es:

$$\frac{201,580,000}{533,390,000} \times 100 = 37.8\%$$

Por lo que es aceptable siendo mayor a 20%. Entonces puede hacerse la comparación con la operación automática para el proporcionamiento:

$$\frac{217,150,000 - 201,580,000}{553,390,000 - 533,390,000} \times 100 = 77.85\%$$

Que es el porcentaje de recuperación sobre la inversión adicional para la automatización. Siendo este valor mayor a 20% la inversión adicional es recomendable.

b) Método del mínimo período de pago. ( Sin cargo de intereses )

$$\text{Período de pago} = \frac{\text{Capital fijo de inversión (depreciable)} - \text{Valor de recuperación}}{\text{Ganancia neta anual} + \text{Depreciación anual}}$$

$$\text{Valor de recuperación} = \text{Años}$$

Automático	$\frac{503,390,000 - 50,000,000}{217,150,000 + 36,000,000} =$	1.79 años
Manual	$\frac{483,390,000 - 50,000,000}{201,580,000 + 32,000,000} =$	1.86 años

Siendo el tiempo de recuperación menor para el caso "automático", se recomienda éste.

c) Método del flujo de efectivo descontado.

La ecuación que se utiliza en este caso es:

$$\text{Flujo de efectivo } \left( \frac{1}{1+i} + \frac{1}{(1+i)^2} + \dots + \frac{1}{(1+i)^{14}} \right) +$$

$$(\text{Capital de trabajo} + \text{Valor de recuperación}) \frac{1}{(1+i)^{14}} = \text{Inversión}$$

inicial total

en donde "i" es la razón o tasa de recuperación de la inversión.

Una manera sencilla de evaluar en pocos tanteos la "i" de la ecuación anterior, es como sigue:

Sea  $d_n = \frac{1}{(1+i)^n}$  el factor de descuento. Este factor se-

multiplica por el flujo de efectivo del año n' correspondiente. El valor del producto así obtenido es llamado "valor presente". La suma de todos los valores presentes debe ser igual a la inversión inicial cuando el valor de "i" supuesto es correcto. Los resultados obtenidos deben ser tabulados para tener una visión clara de la aproximación de los valores supuestos a el valor real.

Tabla 7.1.

Caso de proporcionamiento automático:

Año n'	Flujo de efectivo \$	Factor de Valor		Factor de Valor	
		descuento / i = 0.46 /	presente	descuento / i = 0.457 /	presente
0	553,390,000				
1	254,660,000	0.6849	174,420,000	0.6863	174,780,000
2	"	0.4691	119,470,000	0.4711	119,260,000
3	"	0.3213	81,830,000	0.3233	82,330,000

Año n'	Flujo de efectivo \$	Factor de descuento / i = 0.46 /	Valor presente	Factor de descuento / i = 0.457 /	Valor presente
4	"	0.2201	56,050,000	0.2219	56,510,000
5	"	0.1507	38,390,000	0.1523	38,780,000
6	"	0.1032	26,290,000	0.1045	26,620,000
7	"	0.707	18,010,000	0.0717	18,270,000
8	"	0.0484	12,330,000	0.0492	12,540,000
9	"	0.0332	8,450,000	0.0338	8,610,000
10	"	0.0227	5,790,000	0.0232	5,910,000
11	"	0.0156	3,960,000	0.0159	4,050,000
12	"	0.0107	2,720,000	0.0109	2,780,000
13	254,660,000	0.0073	1,860,000	0.0075	1,990,000
14	354,660,000	0.0050	1,770,000	0.0051	1,825,000
<b>Total</b>			<b>\$ 551,340,000</b>		<b>\$ 554,890,000</b>

Relación:  $\frac{\text{Valor total pres.}}{\text{Inversión inicial}} = 0.9963$   $\frac{1.0027}{\text{Correcto}}$

Tabla 7.2

Caso de proporcionamiento manual:

Año n'	Flujo de efectivo \$	Factor de descuento / i = 0.44 /	Valor presente
0	533,390,000		
1	237,450,000	0.6944	164,900,000
2	"	0.4822	114,510,000
3	"	0.3349	79,520,000
4	"	0.2326	55,220,000
5	"	0.1615	38,350,000
6	"	0.1222	26,630,000
7	"	0.0779	18,490,000

Año n'	Flujo de efectivo \$	Factor de descuento / i = 0.44 /	Valor presente
8	"	0.0541	12,840,000
9	"	0.0376	8,920,000
10	"	0.0261	6,190,000
11	"	0.0181	4,300,000
13	"	0.0087	2,070,000
14	337,450,000	0.0061	2,050,000
<b>Total</b>			<b>536,990.000</b>
Relación			= <u>1.0067</u>
			Correcto.

La comparación puede ser hecha directamente, ya que en ambos casos la vida útil del proyecto es la misma, es decir, la base es mutuamente exclusiva.

Al final de la vida útil del proyecto, la inversión para el caso de la planta con sistema automático de proporcionamiento tiene un valor de :

$$553,390,000 \times (1 + 0.457)^{14} + (50,000,000 + 50,000,000) = \\ = \$ 107,600,000,000$$

y para el caso de proporcionamiento manual:

$$533,390,000 \times (1 + 0.440)^{14} + (50,000,000 + 50,000,000) = \\ = \$ 88,026,000,000$$

Entonces se puede decir que con una inversión adicional para automatizar el proporcionamiento de materia prima de 20,000,000, se obtiene una ganancia al final de los 14 años de - - - - -

$$1,076,000,000 - 880,000,000 = \$ 19,600,000,000$$

La razón de recuperación de la inversión adicional es entonces:

$$20,000,000 (i + 1)^{14} = \$ 19,600,000,000$$

$$i = 0.6355 \text{ o } 63.55\%$$

que siendo mayor a 20% es aceptable.

d) Método del valor presente.

Suponiendo que la política de la empresa en cuestión, marque para que una inversión sea aceptable debe haber una tasa mínima de recuperación de 20%, entonces se calcula el valor presente total para las alternativas con una  $i = 0.20$ , y luego se comparan los resultados.

Tabla 7.3

$$i = 0.20$$

Año n'	Proporcionamiento automático			Proporcionamiento manual-	
	Flujo de efectivo \$	Factor de descuento	Valor presente	Flujo de efectivo \$	Valor presente \$
0	553,390,000			533,390,000	
1	254,660,000	0.8333	212,220,000	237,450,000	197,870,000
2	"	0.6944	176,750,000	"	164,900,000
3	"	0.5787	147,370,000	"	137,410,000
4	"	0.4822	122,810,000	"	114,510,000
5	"	0.4019	102,340,000	"	95,430,000
6	"	0.3349	85,280,000	"	79,520,000
7	"	0.2791	71,070,000	"	66,270,000
8	"	0.2326	52,220,000	"	55,220,000
9	"	0.1938	49,350,000	"	46,020,000
10	"	0.1615	41,130,000	"	38,350,000

Año n'	Flujo de efectivo \$	Factor de Valor descuento presente	Flujo de efectivo \$	Valor presente \$
11	"	0.1346	34,270,000	" 31,960,000
12	"	0.1122	28,560,000	" 26,630,000
13	"	0.0935	23,800,000	" 22,190,000
14	354,660,000	0.0779	27,620,000	337,450,000 26,280,000
Total		\$ 1,181,910,000	\$ 1,043,280,000	

Valor presente total

- inversión inicial total = \$ 628,520,000                      \$ 509,890,000

El mayor valor presente se encuentra en el proporcionamiento automático, por lo tanto, es el más recomendable bajo este punto de vista.

e) Método del costo de capital

Los gastos de efectivo presentes capitalizados se determinan como sigue:

Sea  $C_{n'}$  el gasto de operación anual, del año  $n'$  correspondiente, - de la vida útil del proyecto, entonces el valor presente de el - costo de operación es:

$$\sum_{n'=1}^{n'=n} C_{n'} \frac{1}{(1+i)^{n'}} = C_{op}$$

y el valor presente capitalizado es:

$$\frac{(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \sum_{n'=1}^{n'=n} C_{n'} \frac{1}{(1+i)^{n'}} = V_p$$

Si  $C_{n'}$  es constante - como es el caso de este ejemplo- el valor presente capitalizado se transforma en:

Costo de operación/  $i = C/i$

y el costo capitalizado es;

$$\frac{C_r (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} + V_s + \frac{\text{Costo de operación}}{i} + \text{Capital de trabajo} \\ = \text{costo capitalizado.}$$

En donde:

$n$  = vida de servicio

$i$  = razón anual de recuperación

$C_r$  = costo de reemplazo

$V_s$  = valor de recuperación

Tomando como la razón mínima de recuperación a  $i = 0.20$  tenemos, -  
para el caso automático:

$$\text{Costo capitalizado} = \frac{(453,390,000) (1 + 0.20)^{14}}{(1 + 0.20)^{14} - 1} + 50,000,000 \\ + \frac{115,900,000}{0.20} + 50,000,000 = \$ 1,171,280,000$$

y para el caso manual:

$$\text{Costo capitalizado} = \frac{(433,390,000) (1 + 0.20)^{14}}{(1 + 0.20)^{14} - 1} + 50,000,000 \\ + \frac{128,800,000}{0.20} + 50,000,000 = \$ 1,213,996,000$$

Siendo menor el costo del capital para el caso de la inversión para el proporcionamiento automático, esta inversión es recomendable.

Los métodos a) y b) empleados en este ejemplo, pueden a menudo dar resultados incorrectos, ya que el valor en el tiempo del di



nero no es tomado en cuenta; sin embargo, en este caso han coincidido los resultados con los obtenidos por los demás métodos utilizados. Cuando sucede como en el caso e) de este ejemplo (Método del costo del capital) en que la diferencia entre los resultados es relativamente insignificante, debe hacerse un estudio más detallado y preciso; por ejemplo, empleando una curva de depreciación que represente más exactamente a la realidad, usando intereses compuestos continuos y flujo de efectivo, en lugar de la simplificación hecha aquí, que consiste en tomar el valor del dinero en el tiempo basándose en utilidades al final del año, etc. En este ejemplo no se tomó el valor del terreno ni el costo de iniciación de operaciones en consideración.

Los métodos utilizados en este ejemplo, se han aplicado en su forma más sencilla para ilustrar cómo es posible hacer un análisis preliminar; los estudios más detallados deben ser confiados a un especialista en la materia.

NOTAS FINALES

## NOTAS FINALES

En este trabajo hemos presentado la técnica de automatización del proporcionamiento de materias primas, tomando como ejemplo a la industria de elaboración de cemento Portland, mostrando los aspectos técnicos principales, tales como: el muestreo, el transporte y la preparación de las muestras, el análisis espectrométrico de fluorescencia de rayos X, el cálculo estimativo de las proporciones y el aspecto económico. El objetivo principal ha sido documentar al lector respecto a el uso de esta técnica, para que pueda por su parte, extender su aplicación a las diversas industrias del proceso existentes y a los nuevos proyectos. Los beneficios que pueden obtenerse de esto son particulares y generales; es decir, el productor obtiene una mejoría en el estado económico de su empresa y el consumidor obtiene mayor cantidad de producto disponible a la venta, una mejor calidad y un mejor precio.

Un último punto que no se puede dejar sin comentar es el referente a el empleo y desempleo de personal, que de una situación de automatización puede derivarse. Por una parte, la automatización disminuye o elimina la necesidad de algunos operadores y empleados, de nuestro caso -el proporcionamiento automático- se puede prescindir del personal de muestreo, de transporte de muestra, y de regulación de básculas. Por otra parte se puede notar, que a la vez que sucede una disminución del personal de operación de -

la planta no-profesional, se incrementa el número de personas con preparación técnica y profesional, por ejemplo, ingenieros químicos, ingenieros en electrónica y control, ingenieros industriales, químicos analistas especializados en sistemas automáticos y programadores. Sin embargo, la automatización puede llegar a un nivel de sustitución de personal tal, que el número de personas trabajando en una planta automática sea menor que el que se tendría en la misma planta si se operara manualmente; no obstante, la generación de empleos en la mayoría de los casos se ve favorecida en mucho mayor escala, al producirse mayor cantidad y calidad y mejorar los precios de los productos, como en el caso de las industrias del cemento, refinación del petróleo, petroquímica, plásticos, siderurgia y fertilizantes agrícolas; cuyos productos son a su vez fuentes generadoras de empleos en la construcción, el transporte, la agricultura y en otras industrias de transformación secundaria que derivan sus productos de los que han sido producidos en las primarias.

De esta manera, deben olvidarse las ideas parciales que por ignorancia o por intereses particulares se han difundido, referentes al desempleo que puede causar la automatización industrial, y tomar en cuenta las consideraciones aquí expuestas.

Enfocando nuestra atención hacia el Ingeniero Químico en particular, éste tiene un campo de trabajo técnicamente más elevado, que si bien requiere de una mayor preparación científica en todo lo referente a la automatización, por otra parte el Ingeniero Químico tiene más tiempo y oportunidad para desenvolverse en esta área, es decir, el Ingeniero Químico ocupado en una planta total o

parcialmente automatizada tiene los elementos necesarios para desarrollarse plenamente en las áreas del control de la producción, mejoramiento y diseño de equipos y sistemas, mejoramiento de la economía del proceso, entre otras.

Por último es el mayor interés de los autores que lo expuesto en este trabajo sea aprovechado por los estudiantes y profesionistas de la Ingeniería Química y de la Química Industrial, y que lo apliquen en la mejor medida de sus posibilidades a lo largo de su vida profesional.

## CONCLUSIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A través del desarrollo de este trabajo de tesis y a partir del análisis de cada una de las partes que lo componen, se han obtenido las siguientes conclusiones sobre los puntos aquí tratados - más importantes:

- I La industria de elaboración del cemento Portland, es una industria de proceso que puede ser considerada como ejemplo - por tres razones principales:
- a) Porque para la elaboración del cemento se involucran la mayoría de las operaciones unitarias, tales como, movimiento y almacenamiento de materiales, reducción de tamaño de partículas de material, separación mecánica de los diferentes tamaños, mezclado de materiales, flujo de fluidos, transmisión de calor, secado de sólidos, y desde luego los procesos químicos de calcinación y clinkerización.
  - b) El cemento es uno de los productos más importantes en la actualidad, ya que es el "elemento fundamental" de la industria de la construcción, y esta a su vez, es una de las ramas industriales más importantes para el desarrollo de los países, de tal manera que el grado de desarrollo de éstos puede ser evaluado a través de la magnitud de esta industria.
  - c) Las técnicas más avanzadas de la automatización global de los procesos, y en particular las técnicas de automatización del proporcionamiento de materias primas, han sido

aplicadas exitosamente en muchas plantas productoras de cemento en todo el mundo y las experiencias obtenidas en la aplicación de tales técnicas son de gran utilidad para los nuevos proyectos de automatización, tanto para la industria del cemento, como para cualquier otra industria de proceso.

- II La evolución histórica que se siguió hasta llegar en nuestros días a la aplicación de las técnicas de automatización, en el caso particular del cemento, en lo referente a la nueva distribución de los equipos de fábrica, la instalación de zonas de prehomogeneización, la aparición de nuevos equipos de regulación y medición, la introducción de medios de transporte continuos para los materiales, el abandono de los puestos de mando individuales por la instalación de un puesto de mando central, y en especial la introducción del proporcionamiento automático de materias primas, ha sido de gran interés en el estudio de los nuevos proyectos de automatización, ya que en esta evolución histórica pueden notarse cuáles han sido las condiciones que han favorecido la aplicación de esta técnica. Dichas condiciones son requisitos que debe cubrir cualquier proyecto industrial para facilitar la automatización del proceso.
- III Para llevar a cabo el proporcionamiento de las materias primas para un proceso, se deben seguir los siguientes pasos: se toman una o varias muestras de cada una de las-



materias primas y de la mezcla de éstas (llamada crudo - en el lenguaje de la industria del cemento), cada muestra extraída es homogeneizada, reducida de tamaño y transportada hasta el laboratorio en donde se realiza un tratamiento preliminar a su análisis; los resultados de éste, junto con las cantidades gravimétricas de los materiales alimentados al proceso son comparados por medio del cálculo con los valores requeridos para la obtención del producto (standards y módulos) hasta obtener como resultado final los valores del proporcionamiento. La estadística-matemática toma en esta parte gran importancia en la evaluación de los errores involucrados en cada paso.

IV Los métodos modernos de cálculo de proporcionamiento se basan en el resultado del análisis de las muestras de la mezcla de las materias primas (crudo) y no se consideran más que como un auxiliar a los resultados de los análisis de las muestras de las materias primas individuales. Esto se debe a que el muestreo de la mezcla de las materias primas comparado con el muestreo individual de las mismas, es más representativo y reproducible a la vez que su análisis es más preciso. Esto se debe a su vez, a que la mezcla de las materias primas ha recibido tratamiento anteriores de homogeneización, molienda y secado. Por otra parte, si por cada cálculo de proporcionamiento se tomaran en cuenta los resultados del análisis de muestras de cada una de las materias primas, el error total debido a los que se generan en cada muestreo y análisis individuales sería mayor que el que se obtiene para una sólo muestra y análisis.

V Mediante la aplicación de la teoría de muestreo pueden diseñarse el tamaño y frecuencia de las muestras para obtener una precisión óptima. El diseño de los muestreadores se hace de acuerdo a fórmulas empíricas basadas en algunos principios básicos para adaptarse a las características físicas del material y las necesidades de tamaño y frecuencia de las muestras. Los muestreadores automáticos pueden tomar muestras más representativas y más frecuentemente que los operados manualmente. Estos muestreadores toman material en varios puntos a la vez cuando se trata de depósitos de material, y cuando se muestrean corrientes se toma material de la mayor parte o de la totalidad de la sección transversal de flujo.- La ventaja principal de un muestreador automático sobre un manual es que no es afectado por variaciones debidas a la inestabilidad de la conducta humana. El aspecto económico de uno u otro método de muestreo depende del diseño involucrado. Si bien el mantenimiento, que frecuentemente es mínimo, y el costo del muestreador automático son caros, la utilidad del aparato está bien pagada dada su eficiencia. De todos los muestreadores automáticos, aquellos que proveen muestras más representativas son los que cortan momentáneamente por completo el flujo de la corriente principal del material.

VI El analista concede mucha importancia a la exactitud de las medidas; sin embargo, la base de todos los análisis-

es la muestra, por lo que el resultado de un análisis sólo es válido para una muestra en particular. Bajo este punto de vista debe darse igual importancia tanto a los métodos de la toma y preparación de las muestras como a su análisis, asegurándose que dichas muestras sean lo más representativas posible.

VII Inmediatamente después de tomar la muestra, el valor informativo disponible en la misma se encuentra en su punto máximo, descendiendo fuertemente con el transcurso del tiempo; por este motivo la muestra debe ser llevada al laboratorio por el camino más rápido, ya que la calidad exigida al producto sólo se puede mantener cuando el resultado del análisis es introducido a tiempo en el proceso. La manera de que esto ocurra sólo se logra mediante la operación automática en el transporte y preparación de las muestras. Por razones prácticas la muestra a analizar no puede sobrepasar cierto tamaño, por lo que es necesario llevar a cabo una reducción del tamaño original de la muestra. Generalmente esto se hace introduciendo varias muestras en un mezclador del cual se toma una pequeña muestra promedio; esta última tiene ya el tamaño requerido para el análisis. Debe tenerse en cuenta durante la toma y preparación de las muestras que los errores introducidos sean lo más bajos posible, de manera que no sean limitantes. Cuando el tamaño de partícula del material de muestra es demasiado grande, el equipo de reduc-

ción de muestra debe contar con un molino y secador del material, para hacerlo adecuado para el análisis.

VIII Dada la magnitud de las plantas industriales actuales, los procesos requieren cada vez más de una vigilancia y control constantes, por lo que se necesitan instrumentos de análisis de la composición de los materiales iniciales, intermedios o productos finales, que proporcionen resultados precisos y suficientemente dinámicos más bien que históricos. Estos instrumentos deben ser capaces de analizar corrientes de material continuamente o al menos casi continuamente. Sólo por medio de estos tipos de análisis pueden reducirse a un mínimo las cantidades de materiales producidos fuera de especificaciones.

A pesar de que los costos de los instrumentos de análisis automático son elevados, siguen representando una pequeña cantidad de los costos de la planta y, ya que los límites de precisión de la producción son determinados por los límites de los instrumentos empleados para hacer las medidas, los costos altos son fácilmente justificados. Otra ventaja notable que se gana mediante el uso de estos instrumentos automáticos es la seguridad de operación. No todos los métodos analíticos permiten por sí mismos la automatización, generalmente los instrumentos de análisis automático están basados en métodos ópticos y eléctricos, es decir métodos físicos, que están basados en las propiedades dinámicas de la materia. Para seleccionar el instru -

mento o método que debe emplearse para el análisis de una corriente de material en un proceso, deben considerarse los siguientes puntos principales: la naturaleza del material, la precisión, rapidez y exactitud requeridas. El análisis automático espectrométrico de fluorescencia de rayos X, ha probado ser uno de los métodos más adaptables a la industria de proceso, particularmente en el análisis de materiales sólidos pulverizables o que puedan ser pulidos en su superficie. Este método analítico se ha aplicado con gran éxito en la industria del cemento para el análisis de materias primas, clinker y principalmente para el crudo. Nuevamente la estadística toma particular importancia en la evaluación de los errores inherentes a el análisis.

IX Una de las tareas más trascendentales de la automatización en fábricas de cemento, consiste en disponer siempre para el horno rotatorio de una harina que en su composición química se desvíe sólo un mínimo de ciertos valores teóricos a elección, según el tipo de cemento que se desee fabricar. Para lograr esto mediante el proporcionamiento automático de las materias primas, deben tomarse en cuenta principalmente las características físicas y químicas de las materias primas y los tipos y capacidades de los equipos de proceso. Inmediatamente después de analizar la composición de la harina cruda, los valores obtenidos son transmitidos direc

tamente al calculador de proceso para el cálculo de proporcionamiento correspondiente. La exactitud de dicho proporcionamiento no sólo depende de los algoritmos de cálculo empleados, sino de otros factores como: la exactitud de ajuste, medición y dosificación de las cintas pesadoras, la precisión de muestreo, la exactitud del análisis y el tiempo muerto en el circuito de regulación. Los datos transmitidos al calculador son verificados de acuerdo a su validez por diferentes técnicas, después de verificar el contenido del siló de homogeneización, en donde se almacena temporalmente el crudo; la computadora calcula la composición requerida para la harina cruda entrando al siló y de acuerdo con la información almacenada realiza el cálculo de las proporciones de la materia prima que entra al molino.

- X Los métodos empleados en la actualidad para el cálculo de las proporciones por medio de la computadora de proceso son extremadamente complejos ya que toman en consideración una serie de errores probables y factores experimentales de regulación que intervienen en los cálculos para la obtención de resultados lo más exactos posibles. Por otra parte, el postulado de los sistemas de ecuaciones lineales se basa en un promedio de la composición de cada una de las materias primas suponiendo que sólo varía la composición de una de estas materias, por lo que para obtener la precisión deseada en el proporcionamiento

to se hace necesario un frecuente análisis de la composición de cada una de las materias primas individualmente. El método que en este trabajo se ha propuesto también se basa en un promedio retrospectivo de los análisis de la composición de cada una de las materias primas, pero en este caso, se hacen varias suposiciones independientes considerando variable la composición de una de las materias primas cada vez, es decir, se hacen tantas suposiciones con materias primas se tengan. Los resultados de dichas suposiciones se ordenan en matrices correspondientes a cada variación probable, cuyos coeficientes posteriormente son promediados, ponderándolos de acuerdo a las proporciones de cada una de las materias primas. El resultado se ordena en una nueva matriz promedio que presenta equivalentemente a la composición real de la materia prima con cierta aproximación en esta matriz se basa el nuevo cálculo de proporcionamiento. Este sistema de cálculo presenta la ventaja de que no requiere de frecuentes análisis sobre la composición individual de las materias primas.

Otras ventajas sobre los sistemas actuales de cálculo son, principalmente, su mayor exactitud y adaptabilidad a cualquier industria de proceso, introduciendo en cada caso el cálculo de los errores probables particulares.

XI La automatización del proporcionamiento de materias pri

mas en la industria de proceso produce los siguientes -  
beneficios económicos principales:

- a) Incremento de la producción de hasta 40% debido a un aumento de estabilidad, continuidad y eficiencia de proceso.
- b) Disminución del costo de operación de hasta 20%, por el menor mantenimiento requerido y alargamiento de la vida útil de los equipos, además de una disminución notable en el consumo de energía y en la cantidad de producto desperdiciado por quedar fuera de especificaciones
- c) El aumento de la producción origina un ingreso mayor que aún cuando la inversión fija es mayor, aunado con el descenso del costo de operación, da oportunidad para obtener una ganancia neta mayor que puede emplearse en beneficio de la propia empresa.
- d) La calidad de los productos se hace constante y se mejora, dado el mayor control sobre la composición de las materias primas y productos intermedios. Al mejorar la calidad y la economía de la producción puede obtenerse una mejor posición dentro del mercado.

Con base en las conclusiones anteriores se hacen las siguientes recomendaciones:

- a) Realizar estudios y proyectos para la automatización del proporcionamiento de las materias primas en las-



industrias del proceso en general, tanto para las existentes que no cuenten con este sistema automático, como para los nuevos proyectos.

- b) En dichos estudios y proyectos se prestará especial -- atención a los siguientes puntos principales: instalación de zonas de prehomogeneización, localización óptima del punto de la toma de muestras, obtención de muestras representativas y obtención de la mayor precisión en el análisis, cálculo y regulación.
- c) Desarrollar nuevos métodos de cálculo de proporcionamiento simplificados, en donde se evalúen y compensen todos los errores experimentales inherentes al caso.
- d) Por último, en cuanto al Ingeniero Químico, es de suma importancia que se documente ampliamente en los aspectos de la automatización en general y en particular de la automatización del proporcionamiento de las materias primas, principalmente en lo referente a: principios y funcionamiento de muestreadores automáticos, técnicas, instrumentales modernas de preparación y análisis de muestras, tratamiento estadístico de datos y principio de funcionamiento y aplicaciones de los equipos de medición, computación y control electrónicos; ya que en la actualidad la introducción en la industria de las nuevas técnicas y equipos lo hacen indispensable.

## I N D I C E

	Pág.	Pag.
TEMA SUPLEMENTARIO I		277
"Conceptos estadísticos básicos"		278
Probabilidad		278
Distribución normal		281
Valor verdadero		282
Precisión		283
Exactitud		283
Error aleatorio		283
Desviación standard relativa		284
Error probable fraccional		284
Límites de tolerancia		284
 TEMA SUPLEMENTARIO II		 285
"Pinura de molido (determinación según Blaine)"		
<u>Marcha a seguir para la determinación del tiempo de paso del aire</u>		286
 TEMA SUPLEMENTARIO III		 292
"Espectrometría de rayos X"		292
El origen de los rayos X		293
Radiación continua		294
Radiación característica		295
El tubo de rayos X		299
Propiedades de los rayos X		301
Dispersión de rayos X		304
Absorción por medio de materiales compuestos		306
Difracción de rayos X		306

	Pag.
Excitación de radiación fluorescente en la muestra	309
Detección de rayos X	313
 TEMA SUPLEMENTARIO IV	 324
"Efectos de matriz"	325
Interacciones elementales	325
Absorción	325
Efectos de acrecentamiento	328
Efectos físicos	328
Tamaño de partícula y efectos de la superficie	328
Efecto debido a el estado químico	330
 TEMA SUPLEMENTARIO V	 332
"Métodos manuales para el proporcionamiento del crudo"	333
Determinación por medio del cálculo manual de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland	333
Cálculo de las proporciones de la mezcla de dos componentes para formar un crudo; método de la cruz	333
Cálculo del crudo según la fórmula de Michaelis; para el caso de dos componentes	334
Cálculo del crudo de dos componentes según el contenido de cal (CaO)	335
Cálculo del crudo por medio de la fórmula de Kühl para el caso de dos componentes	337
Cálculo del crudo en el caso de tres componentes	338
Determinación gráfica según Grün y Kunze, de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland	340
Determinación del crudo de dos componentes	341
Determinación del crudo de tres componentes	344

	Pag.
TEMA SUPLEMENTARIO VI	348
"Sistema de los puestos de mando para la dirección central de los procesos"	349
El sistema de control de proceso	349
Estructura del sistema	352
El campo del diálogo	353
Campo principal	356
Campo de documentación	356
Campo de aparatos	357
Configuración de la computadora de proceso	357
Sistema y estructura del programa.	358

INDICE DE FIGURAS

## TEMA SUPLEMENTARIO I

Figura I.1	Gráfica de probabilidad	280
Figura I.2	Gráfica de la función de distribución normal	282

## TEMA SUPLEMENTARIO II

Figura III.2	Espectro de un elemento en la región de los rayos X	296
Figura III.2	Radiación característica	296
Figura III.3	Esquema de un tubo de rayos X sellado	300
Figura III.4	Gráfica de el coeficiente de absorción másico contra longitud de onda - para tungsteno	303
Figura III.5	Gráfica de las líneas $L\alpha$	305
Figura III.6	Efectos de los centros de dispersión	307
Figura III.7	Ilustración de la ley de Bragg	309
Figura III.8	Esquema del circuito básico para el contador proporcional de gas	318
Figura III.9	Nomograma para la elección de las mejores condiciones para el análisis espectrométrico por rayos X	323

## TEMA SUPLEMENTARIO V

Figura V.1	Gráfica para la determinación del crudo de dos componentes	343
Figura V.2	Gráfica para la determinación del crudo de tres componentes	346

## TEMA SUPLEMENTARIO VI

Figura VI.1	Escritorio de control con computadora integrada y funciones del sistema.	350
-------------	--	-----

INDICE DE EJEMPLOS

## TEMA SUPLEMENTARIO V

Ejemplo	V.1	Cálculo de las proporciones de la mezcla de dos componentes para formar un crudo; método de la Cruz	333
Ejemplo	V.2	Cálculo del crudo según la fórmula de Michaelis, para el caso de dos componentes	334
Ejemplo	V.3	Cálculo del crudo de dos componentes según el contenido de cal (CaO)	336
Ejemplo	V.4	Cálculo del crudo por medio de la fórmula de K $\ddot{u}$ hl para el caso de dos componentes	337
Ejemplo	V.5	Cálculo del crudo en el caso de tres componentes, a base de los módulos hidráulicos y de silicatos	338
Ejemplo	V.6	Determinación del crudo de dos componentes por medio de una gráfica (según Gr $\ddot{u}$ n y Kunze)	342
Ejemplo	V.7	Determinación del crudo de tres componentes por medio de una gráfica (según Gr $\ddot{u}$ n y Kunze)	344



TEMAS SUPLEMENTARIOS

TEMA SUPLEMENTARIO I

CONCEPTOS ESTADISTICOS BASICOS

CONCEPTOS ESTADÍSTICOS BÁSICOS.

TEMA SUPLEMENTARIO I.

Además de las relaciones estadísticas que se presentan en el capítulo III, es conveniente mencionar algunos conceptos que se utilizan frecuentemente en este y otros capítulos .

- Probabilidad.

La experiencia ha mostrado que si un experimento aleatorio es llevado a cabo muchas veces, entonces la ocurrencia de los resultados obedece ciertas leyes. En general la frecuencia relativa de un resultado tiende a ser constante. De esta manera las frecuencias relativas correspondientes a cada uno de los resultados o medidas, - casi siempre serán las mismas al efectuar el experimento. Entonces se puede decir que el experimento muestra regularidad estadística o estabilidad de las frecuencias relativas.

La gran mayoría de los experimentos aleatorios que tienen importancia práctica muestran esta estabilidad. Entonces, podemos conjeturar que será prácticamente cierto que la frecuencia relativa de un evento  $E$  en un gran número de experiencias aleatorias es igual a - un cierto número  $P(E)$ .

Por esta razón se postula la existencia de un número  $P(E)$ , que es llamado la probabilidad de ocurrencia del evento  $E$ , o simplemente la probabilidad de  $E$  en ese experimento.

- Distribución de probabilidades.

La noción de distribución de probabilidades surge de considerar a un experimento y preguntarse por los posibles resultados y sus co-

Fuente: KREYSZIG E., Introductory mathematical statistics -Principles and methods-, Primera edición, John Wiley & Sons, Inc., N.Y. U.S.A. 1970

rrespondientes posibilidades de ocurrencia.

Existen dos tipos de distribuciones de probabilidades, la distribución continua y la discreta. Se considera una distribución discreta cuando los resultados son contables y no mesurables. Una distribución continua será cuando los resultados sean mesurables como -- por ejemplo, cuando se miden temperaturas, longitudes, etc.

La distribución discreta tiene algunas propiedades, entre las cuales podemos mencionar como la más importante, la que se refiere a que la probabilidad de ocurrencia de un resultado sólo tiene valor en los límites de ciertos intervalos en la escala de los números reales, en donde se representa al evento, y su valor es de cero -- entre esos límites, entonces,  $P(a < x < b) = 0$ , y  $P(a)$ ,  $P(b)$  tienen un valor definido.

Una distribución continua ocurre cuando la correspondiente función de distribución,  $F(x) = P(X \leq x)$ , puede ser representada en forma integral, en donde el integrando es continuo desde  $-\infty$  hasta  $X$ . En la forma integral usaremos la letra "u" para denotar la variable de integración porque "x" es usada para denotar el límite superior del intervalo de integración.

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(u) du$$

El integrando  $f(u)$ , es llamado "densidad de probabilidad" o densidad de la distribución bajo consideración. El area bajo la curva -- descrita por la integral en el intervalo desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$ , -- tiene un valor igual a la unidad, esto es, la posibilidad de que --

ocurran todos los resultados es igual a uno. La probabilidad de - que un evento arroje resultados con valores entre los límites "a"- y "b", puede representarse matemáticamente de la siguiente manera:

$$P(a \leq x \leq b) = F(b) - F(a) = \int_a^b f(x) dx.$$

Gráficamente:

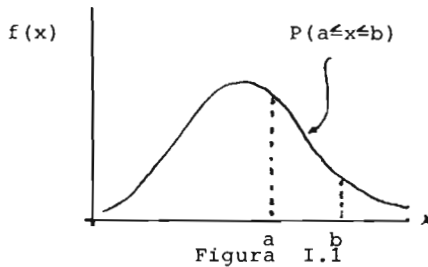


Figura I.1

El valor medio de una distribución es denotado por la letra  $\mu$  que es la media probabilística, por otra parte la varianza de una distribución se denota con la letra  $\sigma^2$ .

En el caso de una distribución discreta la media se puede calcular por la siguiente relación:

$$\mu = \sum_{j=1}^n x_j f(x_j)$$

Y en el caso de una distribución continua:

$$\mu = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx.$$

La varianza, en el caso de una distribución discreta, se puede calcular según la siguiente relación:

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^n (x_j - \mu)^2 f(x_j)$$

Y para una distribución continua:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx$$

-Distribución normal.

La distribución normal o Gaussiana fué definida por C.F. Gauss, basándose en la teoría de errores de medidas físicas, que no comentaremos aquí. La distribución normal de probabilidades es la más importante de las distribuciones continuas de probabilidades, por las siguientes razones: muchas variables aleatorias se distribuyen normalmente al realizar observaciones o experimentos prácticos, otras variables aleatorias se distribuyen aproximadamente de forma normal. Algunas variables no se distribuyen normalmente, ni aún -- aproximadamente, pero pueden ser transformadas en variables normalmente distribuidas por medio de operaciones relativamente sencillas. Las variables estadísticas básicas se distribuyen normalmente. La función de distribución normal en una integral que no puede ser evaluada por métodos elementales.,

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-1/2 \frac{(x-\mu)^2}{(\sigma)^2}}$$

Gráficamente puede representarse por el area bajo una curva de forma de campana, que es simétrica con respecto a  $x=0$ , y que existe desde  $-\infty$  hasta  $+\infty$ , y cuyo valor de  $f(x)$  máximo se hace mayor conforme disminuye el valor de la desviación standard. Esto se aprecia claramente en la figura siguiente :

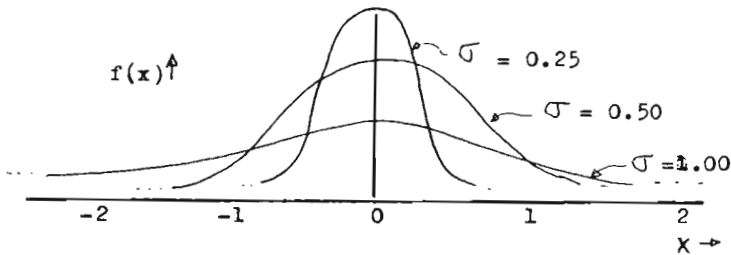


Figura I.2

Es una propiedad importante de la distribución normal, el hecho de que una variable aleatoria "x" se distribuya de la siguiente manera: aproximadamente el 68% de los resultados tomarán valores entre  $\mu - \sigma$  y  $\mu + \sigma$ , el 95% de los valores estarán entre  $\mu - 2\sigma$  y  $\mu + 2\sigma$ ; el 99.7% de los valores estarán entre  $\mu - 3\sigma$  y  $\mu + 3\sigma$ . A estos valores se les llama grados de probabilidad o de confianza, y se expresan siempre en porcentaje. A los valores  $\mu - \sigma$  y  $\mu + \sigma$ ,  $\mu - 2\sigma$  y  $\mu + 2\sigma$ , etc. se les llama límites de confianza o límites del intervalo de confianza.

-Valor verdadero.

El valor verdadero es aquel que existe actualmente en una muestra, por ejemplo, la verdadera concentración. Este valor nunca puede ser

conocido absolutamente, pero en una muestra standard, algunas veces una concentración elegida llamada el nivel aceptado de referencia se define como el valor más exacto conocido, y es usado a menudo como el valor verdadero.

- Precisión.

La cercanía o concordancia entre réplicas de resultados obtenidos bajo un conjunto definido de condiciones, es definida como la precisión, y usualmente se expresa como el error relativo. Un incremento en la precisión implica un decrecimiento en su valor numérico absoluto. (Es la medida de la reproducibilidad de un experimento). Una manera de calcular la precisión es como sigue: se calcula el "mejor valor" que es el promedio de los resultados, las diferencias entre cada uno de los resultados y el mejor valor se promedian y el resultado se toma como el valor de la precisión.

- Exactitud.

Puede ser considerada como la cercanía de un resultado o de la media de varios resultados a el valor verdadero. La exactitud de un resultado es entonces dependiente de la precisión de la media y de la diferencia entre ésta y el valor verdadero. Esta diferencia se define como el error sistemático. Un método puede ser preciso pero no ser exacto.

- Error aleatorio-

Los errores aleatorios surgen de fluctuaciones en las condiciones experimentales y de los errores inherentes a el método de medida. Los errores aleatorios encontrados en la práctica en la mayoría de los procesos naturales, se aproximan a la distribución normal. En



tonces, la significatividad de cualquier error puede ser evaluada - en términos de los parámetros de esta distribución.

- Desviación standard relativa.

Se define como la desviación standard expresada como porcentaje de la medida:

$$E = \frac{100 S}{\bar{X}} \%$$

- Error probable fraccional.

Cuando existe una probabilidad de 50% de que un valor quede -  $0.67\sigma$  de la media y  $+ 0.67\sigma$  de la media, la situación queda referida de - signando al error como  $E_{50}$ .  $E_{90}$  similarmente se refiere a  $\pm 1.64\sigma$  - y  $E_{99}$  a  $\pm 2.58\sigma$ , etc.

- Límites de tolerancia.

Los valores límite, entre los cuales deben estar las medidas para - que sean aceptadas, son llamados límites de tolerancia.

- Valores fuera de límite, o valores disparatados.

En general existen resultados de pruebas que se desvían marcadamente de la mayoría de los resultados. Esto se debe a, ya sea una manifes tación extrema de la variabilidad aleatoria inherente a los resulta dos, o a errores tales como: tipográficos, identificación errónea de las muestras, errores de me dida, etc.

T E M A S U P L E M E N T A R I O I I

FINURA DE MOLIDO (DETERMINACION SEGUN BLAINE)

Marcha a seguir para la determinación del tiempo de  
paso del aire

TEMA SUPLEMENTARIO II.

FINURA DE MOLIDO (DETERMINACION DEGUN BLAINE)

Las normas prescriben determinadas finuras de molido que se miden tamizando la materia pulverizada a través de tamices normales con 900 y 4,900 mallas por centímetro cuadrado (designados en las normas alemanas por 0.2 y 0.09 DIN) y mencionando luego el residuo que queda sobre dichos tamices expresado en %.

Además de estas determinaciones usuales de la finura por medio de tamices, se ha iniciado en estos últimos tiempos la tendencia a expresar la finura del cemento en función de la superficie específica medida en  $\text{cm}^2/\text{g}$ , dado que tal superficie reviste gran importancia para la calidad del cemento. La superficie en cuestión puede ser medida mediante el permeabilímetro de Blaine, si bien este método no ha sido oficialmente acogido por las normas alemanas.

La circunstancia de que la resistencia ofrecida al paso de una corriente de aire por una masa de polvo, aumenta al incrementarse la finura de dicho polvo, dió la idea de determinar mediante el tiempo de paso de un volumen determinado de aire a través de una cierta cantidad de polvo, la finura del mismo. Para obtener resultados fidedignos es necesario preparar con el polvo una capa de altura bien definida y de sección fija, en la cuál la porosidad, es decir, la relación de huecos respecto del volumen total sea constante.

Fuente: Labahn & Kaminisky, Prontuario de Cemento, 4<sup>a</sup> Ed.

Editores tecnicos Asociados, S.A. Barcelona, España 1970

El aparato "Blaine" de medición consiste en un cilindro medido con capacidad bien probada, una placa-tamiz con orificios, un émbolo bien ajustado al cilindro (rectificado) con una ranura fresada en uno de los lados para salida de aire y un reborde saliente que sirva de tope para limitar el volúmen del lecho del cemento - después de comprimido en el cilindro; un tubo medidor en forma de U con tres marcas en diferentes puntos y otra señal para fijar el grado de llenado con el líquido indicador; sobre dicho tubo y en su boca cónica esmerilada, se ajusta herméticamente el cilindro medidor antes citado; el líquido manométrico ocupa parte de su longitud y en el otro extremo va un aspirador con llave de cierre.

Para cementos de finura normal se utiliza la porosidad --  $e=0.505$ ; para cementos finos una porosidad mayor  $e=0.530$ .

El peso necesario de cemento se calcula según las siguientes formulas:

$$J = V \cdot (1 - e) \text{ cm}^3$$

$$G = d \cdot J = d \cdot V \cdot (1 - e) \text{ g}$$

en donde:  $V =$  volúmen del lecho de cemento en  $\text{cm}^3$ .

$e =$  porosidad ( 0.505 ó 0.530).

$J =$  volúmen que hay que llenar con cemento en  $\text{cm}^3$

$G =$  peso del cemento necesario en g.

$d =$  densidad (peso específico) del cemento.

"V" en cada aparato debe ser fijado de una vez para todas. El peso específico debe determinarse para cada cemento que se deba ensayar y debe tener un grado de precisión de  $\pm 0.05$  para que la influencia del peso específico sobre los valores de la superficie-

específica no rebase un  $\pm 2\%$ . La determinación del peso específico se efectúa de la manera corriente con un picnómetro y aproximando dos cifras decimales.

La comparación o calibrado del volúmen "V" del lecho de cemento se hace con mercurio según las instrucciones que acompañan al aparato Marcha a seguir para la determinación del tiempo de paso del aire.

El peso de cemento "G" se determina según la fórmula antes citada. En el cilindro medidor, una vez limpio, se coloca la placa perforada, en su fondo, poniendo por encima de ella un disco de papel filtro de dimensiones exactamente ajustadas al cilindro y de igual calidad que el empleado para el calibrado. Sobre este fondo así preparado se deposita el cemento golpeando ligeramente el cilindro para facilitar su llenado y lograr un ligero asiento del polvo. Hay que procurar que no queden restos de cemento en la parte superior del cilindro medidor y que la superficie superior del cemento quede lo más plana y lisa posible.

A continuación se cubre el cemento con otro disco de papel filtro igual al anteriormente colocado sobre el fondo perforado. Finalmente se introduce el émbolo y se va comprimiendo con el lentamente hasta que el reborde saliente se apoye sobre su asiento en el cilindro. Cuando no se logra llegar a esta posición por haber hecho la pesada a base de  $e = 0.505$ , se repite el llenado con una pesada a base de la porosidad  $e = 0.530$  (cementos finos). Si ni aún así se logra introducir el émbolo hasta su tope, hay que pensar en que o bien hay granos demasiado gruesos que se deben haber introducido en la ranura de escape de aire del émbolo, o bien que las ho-

jitas de papel filtro son demasiado grandes y están arqueadas o dobladas. Para comprobarlo se extrae el émbolo con cuidado haciéndolo girar dentro del cilindro. Esto debe hacerse muy lentamente a fin de que el aire pueda ir por la ranura del émbolo para llenar la cámara que la extracción del émbolo deja tras sí en el cilindro. Una vez adquirida la seguridad de que no ha quedado cemento sobre el disco de papel filtro, se monta el cilindro medidor lleno sobre el cono, que para lograr un cierre bien hermético se ha engrasado debidamente; la llave de la aspiración debe estar abierta durante esta operación.

Se tapa lentamente y con cuidado el cilindro medidor con tapón de goma que cierre bien. Luego se aspira el líquido del aparato hasta la marca superior; se cierra la llave y se observa durante un cierto tiempo si el nivel del líquido se mantiene constante, es decir, si el aparato cierra bien en todas sus partes, cuando todo está en orden se abre la llave y se quita con cuidado el tapón de goma del cilindro haciéndolo girar para desprenderlo suavemente, se aspira nuevamente el líquido hasta la marca superior y se cierra la llave.

El líquido contenido en el tubo U empieza a bajar a medida que se lo permite el aire que va atravesando el lecho de cemento. El tiempo invertido en el descenso del menisco del líquido entre las marcas segunda y tercera debe medirse con un cronómetro que pueda apreciar 1/10 de segundo. Los aparatos de "Blaine" automáticos cuentan con un sistema óptico de fotocelda para detectar el paso del menisco por estas marcas y arrancar y parar un cronómetro -

electrónico para determinar el tiempo de paso. La medida puede repetirse de 2 a 4 veces para promediar los datos y debe anotarse la porosidad y temperatura de la prueba.

Con auxilio de muestras patrón que para el calibrado del aparato acompañan a éste, se puede calcular la constante "K" del aparato, siguiendo el método que se explica en las instrucciones que se incluyen en el mismo.

La superficie específica se calcula según la fórmula:

$$O = \frac{K \cdot e^{1/3} T^{1/2}}{d \cdot (1-e) \cdot n^{1/2}} \quad \text{cm}^2 / \text{g}$$

La fracción  $\frac{K \cdot e^{1/3}}{d \cdot (1-e)}$  se mantiene constante para cada porosidad, si se mantiene constante el valor del calibrado del aparato y el peso específico. Designando esta constante por  $K_c$  se obtiene la siguiente fórmula simplificada:

$$O = K_c \frac{T^{1/2}}{n^{1/2}} \quad \text{cm}^2 / \text{g}$$

en la que:

T = el tiempo de paso en segundos.

n = un valor que se deduce de la siguiente tabla

Temperatura del local. °C	Densidad del Hg.	n = viscosidad del aire según Poise.	$n^{1/2}$
16	13.56	0.0001800	0.01342

Temperatura del local. °C	Densidad del Hg.	n=viscosidad del aire según Poise.	n <sup>1/2</sup>
18	13.55	0.0001810	0.01345
20	13.55	0.0001819	0.01349
22	13.54	0.0001829	0.01353
24	13.54	0.0001834	0.01354
26	13.53	0.0001839	0.01356
28	13.53	0.0001849	0.01360



TEMA SUPLEMENTARIO III

ESPECTROMETRIA DE RAYOS X

El origen de los rayos X

El tubo de rayos X

Propiedades de los rayos X

Excitación de radiación fluorescente en la muestra

Detección de rayos X

El origen de los rayos X.

La región de los rayos X es normalmente considerada como parte del espectro electromagnético quedando entre 0.1 y 100 Å de la longitud de onda, quedando limitada por la región de los rayos gamma por el lado de la longitud de onda más corta y por la región de el ultravioleta por el lado de la longitud de onda más larga. Después del descubrimiento de los rayos X en 1895 hecho por Röntgen, muchos experimentos se han hecho que demuestran la naturaleza dual de los rayos X. Los experimentos de dispersión e ionización indicaron la naturaleza corpuscular de la radiación, mientras que el carácter de onda fue confirmado por experimentos de difracción usando primero rejillas muy finas y después mediante el uso de cristales.

Cuando un elemento es bombardeado con electrones, el espectro obtenido en la región de los rayos X es similar a aquel que se muestra en la figura III.1. Esta ilustra el espectro obtenido de un ánodo de tungsteno en un tubo de rayos X operando a 100 kV, que se presenta como un espectro consistente en una ancha banda continua de radiación formada por la superposición de muchas longitudes de onda discretas de intensidad variable. El origen del espectro de los rayos X puede ser satisfactoriamente explicado en términos de el concepto del átomo de Bohr, y fué casi exclusivamente debido a las medidas de los rayos X, en la primera parte de este siglo,

Fuente: Jenkins R. & J. De Vries, Practical X-Ray Spectrometry 2nd Ed. Phillips Technical Library, Macmillan press Ltd. London, Great Britain, 1972

que este concepto fué aceptado.

La radiación continua ocurre por la desaceleración de los electrones excitados, debida a la interacción con otros electrones en sentido opuesto y con aquellos del elemento de la fuente de radiación.

Radiación continua.

La distribución de intensidad, de este espectro, es decir, el número de fotones, en función de su energía respectiva se caracteriza por un límite de longitud de onda corta  $\lambda_{\text{min}}$ . correspondiente a la energía máxima de los electrones excitados y por un pico máximo aproximándose a  $2\lambda_{\text{min}}$ . El límite de longitud de onda corta fué definido primero por Duane y Hunt quienes demostraron que éste es inversamente proporcional al potencial aplicado ( $V_0$ ), de hecho:

$$\lambda_{\text{min.}} = \frac{hc}{V_0}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz,  $\lambda$  es expresada en Angstroms y  $V_0$  en kV. La substitución de estos valores da:

$$\lambda_{\text{min.}} \cong \frac{12.4}{V_0}$$

La intensidad de el espectro se incrementa conforme a la corriente ( $i$ ) y el potencial ( $V$ ) y también con el número atómico ( $Z$ ) del material "blanco", la distribución relativa permanece virtualmente constante. Como puede verse más adelante, la distribución espectral de un tubo de rayos X diseñado para espectrometría puede -

variar significativamente en el extremo de la longitud de onda larga debido a la filtración inherente de la ventana.

Se han hecho muchos intentos para expresar la distribución espectral en términos de las condiciones de excitación y probablemente una de las expresiones más útiles es la de Kramers:

$$I \lambda^2 d\lambda = K \cdot i \cdot Z \cdot \frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \frac{1}{\lambda^2} \cdot d$$

Esta fórmula relaciona la intensidad  $I(\lambda)$  de un "blanco" infinitamente ancho de número atómico ( $Z$ ) a cualquier longitud de onda ( $\lambda$ ) con la corriente aplicada ( $i$ ),  $\lambda_{\min}$  ha sido definida en las ecuaciones anteriores, y  $K$  es una constante.

Esta expresión no corrige para absorción del "blanco" en sí mismo (un factor que se hace más significativo en el extremo de la longitud de onda larga de la distribución). Ya que  $\lambda_{\min}$  es inversamente proporcional al potencial aplicado se verá que la intensidad del espectro es aproximadamente una función lineal de la corriente del tubo y del número atómico del material "blanco". En realidad es una función más compleja del potencial aplicado. La significatividad de estos hechos se hace más aparente en el diseño de tubos de rayos X.

#### Radiación característica.

La radiación característica sucede por las transferencias de energía involucradas en el rearrreglo de los electrones de los orbitales del elemento de emisión, siguiendo a esto la expulsión de uno o más electrones en proceso de excitación. La figura III.2 ilustra este concepto e indica las más importantes transiciones

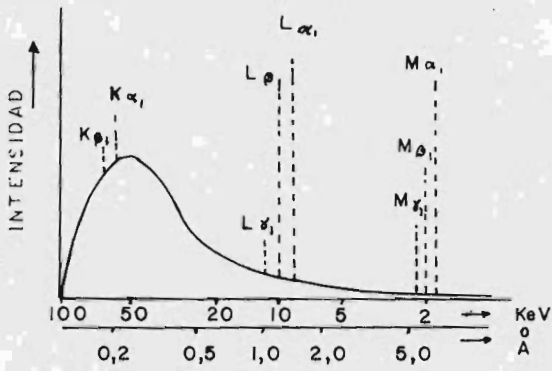
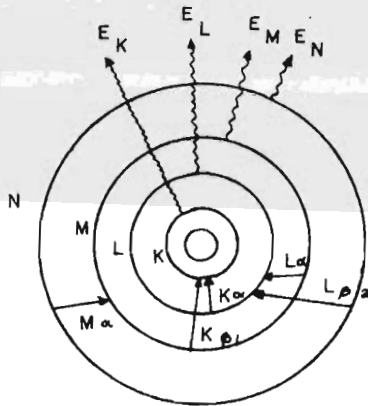


Figura III.1



Transiciones que originan radiaciones X.

$$(E)_{K\alpha} = E_K - E_L$$

$$(E)_{K\beta_1} = E_K - E_M$$

$$(E)_{L\alpha} = E_L - E_M$$

$$(E)_{L\beta_2} = E_L - E_N$$

$$(E)_{M\alpha} = E_M - E_N$$

Figura III.2

que se llevan a cabo. Por ejemplo, si un electrón del orbital K es expulsado, entonces el átomo se torna inestable debido a la presencia de un "agujero positivo" en la "capa" K. La estabilidad del átomo puede ser recuperada por una simple o múltiple transición desde las capas externas ya que en general, la inestabilidad potencial debida a la ionización de un átomo decrece en el orden de capas  $K^+ > L^+ > M^+ > N^+$ , etc. Cada vez que un electrón es transferido, el átomo se mueve hacia un estado de menor energía y la radiación es emitida a la longitud de onda correspondiente a la diferencia de energía entre los estados inicial y final del electrón transferido. La energía del electrón transferido corresponderá a el potencial requerido para su remoción desde su capa particular. Por ejemplo, si un electrón es expulsado primero desde la capa K y el agujero positivo que queda es llenado por un electrón de la capa L, la energía asociada con esta transferencia será equivalente a  $(E_K - E_L)$ , que será representada por la línea  $K\alpha$ . El agujero en el orbital L será entonces llenado por un electrón de M con una emisión de una línea  $L\alpha$  y con una energía  $(E_L - E_M)$ . Este proceso continuará hasta que la energía del átomo es reducida a un determinado valor aproximándose a aquel asociado con la vibración normal del electrón en los orbitales externos (en general unos pocos electrón-volts).

En la práctica el proceso involucrado es mucho más complejo que el descrito anteriormente y se puede decir que esto es debido a el hecho de que cada electrón en un átomo puede tener diferente energía a aquella debida a su posición en una cierta capa, esto de

pende de los números cuánticos de los electrones que no trataremos en este trabajo.

La relación de la  $\lambda$  de una línea característica con Z se da en la ley de Moseley:

$$1/\lambda = K (Z - \sigma)^2$$

Donde  $\sigma$  es una constante de energía

Un átomo puede ser ionizado en dos orbitales por ejemplo K y L al mismo tiempo y la energía conectada con el doble salto de -- electrones ( produciendose una línea  $K\alpha_3$  ) puede ser emitida como un solo fotón. La influencia del estado de valencia y la distribución exterior de los electrones sobre la longitud de onda y la intensidad es más pronunciada en el caso de líneas  $K\alpha_3$  que en el caso de líneas  $K\alpha_{1,2}$ . Por otra parte la energía desarrollada por un salto de electrón de un orbital a otro puede ser utilizada para reorganizar la distribución de electrones dentro del átomo originado la expulsión de uno o más electrones del orbital exterior. Este último fenómeno es llamado el efecto AUGER.

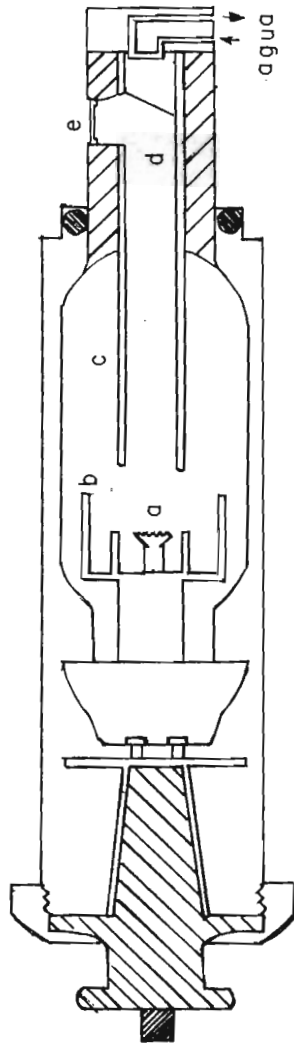
La mayoría de los experimentos con rayos X han sido llevados a cabo por medio de la excitación directa de los electrones, pero este procedimiento tiene la limitación de que se necesita trabajar bajo condiciones de vacío. Los problemas surgen cuando la muestra se volatiliza, se sobrecalienta en un punto o presenta poca conducción eléctrica, estas limitaciones han originado el uso de rayos X primarios de una muestra ideal ( la fuente de un tubo de rayos X), y estos rayos X primarios son usados para excitar una radiación secundaria ( fluorescencia de una muestra ). En consecuencia prácticamente toda la espectrometría de rayos X está bas

da en la técnica de fluorescencia aún cuando se han hecho intentos de explotar el método de excitación directa de electrones de elementos ligeros que es potencialmente más eficiente, además de presentar la ventaja de abrir un nuevo campo de análisis de áreas muy pequeñas ( del orden de micras cuadradas en comparación con centímetros cuadrados en la espectrometría de fluorescencia de rayos X ), -ésto usando haces concentrados de electrones . El uso de radio-isótopos como fuente de radiación primaria ha sido también muy explotado, pero en general las intensidades obtenidas son de varios ordenes de magnitud menores a aquellas obtenidas con tubos de rayos X convencionales.

#### El tubo de rayos X.

La figura III.3 muestra una representación diagramática de un tubo de rayos X convencional. El filamento de tungsteno (a) es calentado por medio del paso de corriente eléctrica, produciendo una región de alta densidad de electrones alrededor del filamento. Parte de esta nube de electrones es acelerada a lo largo de un tubo anódico de enfoque (c), por medio de una gran diferencia de potencial entre el ánodo y el filamento. Los electrones que chocan contra el ánodo (d) producen radiación X, de la cual una porción importante pasa a través de la ventana (e). El propósito de la cubierta del cátodo (b) es el de absorber a los electrones inútiles dispersos y de detener la aspersion de tungsteno que se vaporiza desde el filamento.





Esquema de un tubo de rayos X sellado .

figura III.3.

La construcción de un tubo de rayos X puede parecer relativamente simple, pero ciertas consideraciones de diseño tales como la elección del material de la ventana, el material del ánodo, el espesor de la ventana, el medio de enfriamiento, etc., pueden usarse -- por ejemplo una ventana de berilio de 500 micras de espesor para un ánodo de oro o tungsteno mientras que para un ánodo de cromo se usaría una ventana de 200 micras de espesor. El uso de ventanas de pequeño espesor y ánodos de número atómico bajo, parece ser el mejor medio de obtener radiación continua de gran longitud de onda.

Los tubos de rayos X que se producen comercialmente tienen ánodos de aluminio, cobre etc. y son continuamente evacuados. Tienen generalmente dos ventanas, la primera de éstas es ancha y puede ser removida desde el exterior, una vez que se ha logrado alto vacío. La otra ventana es fija, pero es ultra delgada, de aproximadamente una micra, de polipropileno. En algunos casos es posible trabajar sin ventana alguna.

Para análisis cuantitativo convencional se utilizan tubos sellados al vacío que tienen la ventaja sobre los evacuados continuamente, de que su radiación es más estable. Existen tablas y gráficas para la elección óptima del tipo de tubo de rayos X y sus parámetros, dependiendo del uso a que se les destine (ver bibliografía "Practical X Ray Spectrometry").

#### Propiedades de los rayos X.

Los experimentos han demostrado que los rayos X atraviesan a la materia y son atenuados por una cantidad dependiente del espe-

sor y la densidad del medio absorbente. Se ha demostrado que los rayos X de diferentes longitudes de onda son atenuados en cantidades diferentes por el mismo material absorbente. Si un haz monocromático de rayos X de longitud de onda  $\lambda_0$  e intensidad  $I_0$  incide sobre un material homogéneo de espesor  $x$ , una cierta fracción  $I$  pasará a través del material mientras que  $(I_0 - I)$ , se perderá por absorción fotoeléctrica o dispersión. La fracción de fotones absorbidos o dispersos es proporcional a  $I_0$ , pero es también dependiente del espesor ( $dx$ ), masa ( $dm$ ) o del número de átomos ( $dn$ ) que encuentre el haz en un  $cm^2$  de sección. La constante de proporcionalidad es denominada por la letra  $\mu$  que es llamada coeficiente lineal de absorción y cuando se refiere a la masa se le llama coeficiente másico de absorción y se anota el subscrito  $m$ , similarmente se procede para referirse al espesor  $x$  o al número de átomos  $n$ . El coeficiente másico es el más empleado en la práctica común. La siguiente ecuación muestra la relación de proporcionalidad referida a la distancia ( $x$ ):

$$dI_0 = -I_0 \cdot \mu x dx$$

Integrando esta ecuación entre los límites 0 y  $x$  :

$$\ln I_x - \ln I_0 = \mu x dx$$

Substituyendo  $\mu x$  por  $\mu_m \cdot \rho$

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \rho x)$$

Que es una expresión de la ley de Beer. El coeficiente másico de absorción es sólo una función de la longitud de onda de la radiación absorbida y del número atómico del elemento absorbente. Se han publicado tablas de datos relacionados a estas variables.

$$\mu_m = C \lambda^3 - D \lambda^4 + \sigma_e z \cdot \frac{N}{A}$$

Donde A = peso atómico.

N = número de Avogadro

$\lambda$  = longitud de onda

C, D = constantes

$\sigma_e$  = coeficiente de dispersión

Para longitudes de onda mayores a 2.5 Å

Si una gráfica de el coeficiente de absorción másico contra longitud de onda se observa, se encontrarán discontinuidades agudas llamadas esquinas de absorción.

En la figura III.4 se muestra tal gráfica para tungsteno y en ella se observa que hay una esquina K y tres esquinas L.

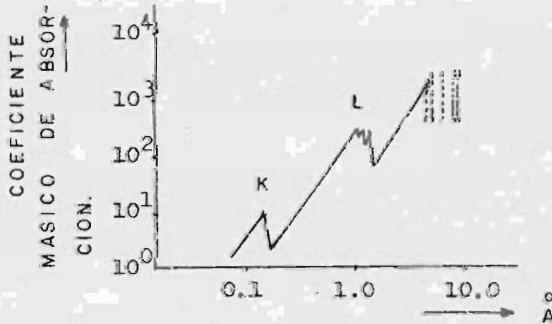


Figura III.4

### Dispersión de rayos X.

El coeficiente de dispersión se constituye por dos términos correspondientes a la dispersión coherente (Rayleigh) y a la incoherente (Compton).

La dispersión coherente sucede cuando un fotón de rayos X colisiona con un electrón y es desviado sin pérdida de energía, la longitud de onda correspondiente permanece sin cambio. Si un electrón está debilmente ligado, el fotón de rayos X colisionante puede perder parte de su energía cediendola al electrón. Como la energía del fotón dispersado ha disminuido, el proceso de dispersión es coherente. En este caso la longitud de onda correspondiente es menor. Dado que el momento total permanece sin cambio puede demostrarse que la relación entre la dispersión incoherente ( $\lambda_c$ ) y la longitud de onda ( $\lambda_0$ ) es :

$$\lambda_0 - \lambda_c = 0.0243 (1 - \cos \psi)$$

donde  $\psi$  es el ángulo en que se dispersa la radiación. En el caso de un espectrómetro de rayos X,  $\psi$  es el ángulo entre el rayo central del haz y el eje primario de colimación .

En la mayoría de los espectrómetros este ángulo es de aproximadamente  $90^\circ$  y dado que las longitudes de onda de todas las líneas dispersas coherentes no se modifican, la diferencia de la longitud de onda entre las líneas dispersas coherentes e incoherentes es aproximadamente igual a  $0.024 \text{ \AA}$  .

La figura III.5 muestra la gráfica de las líneas  $L_\alpha$ , que se han dispersado desde un ánodo de tungsteno en un tubo de rayos X usando una muestra de agua destilada. La banda más amplia de radiación dispersa incoherente se puede ver claramente hacia el lado de

la longitud de onda más larga de la línea  $L_{\alpha}$  doble. Como el ángulo  $\psi$  no es constante para todos los rayos primarios, los picos dispersos incoherentes son mucho más amplios que los dispersos coherentes. Esto es porque los rayos primarios no viajan a lo largo de una sola dirección ya que un cono de aproximadamente  $30^{\circ}$  de apertura irradia el espécimen. La relación de intensidades entre dos líneas dispersas depende del número atómico, del medio de dispersión y de la longitud de onda de los rayos dispersos.

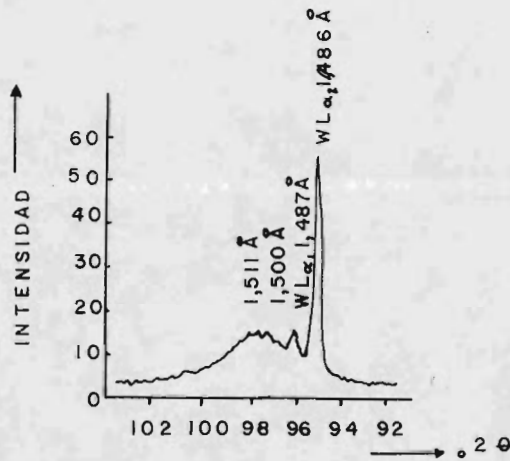


Figura III.5

Cuanto más pequeño sea el número atómico y más corta la longitud de onda, será más alto el pico disperso incoherente..

Absorción por medio de materiales compuestos.

En el caso de algún compuesto o mezcla de materiales el coeficiente másico de absorción puede ser calculado por la relación:

$$\mu \text{ (compuesto)} = \sum_{i=1}^n (\mu_i \cdot W_i)$$

donde  $\mu_i$  y  $W_i$  son el coeficiente individual másico de absorción y la fracción en peso respectivamente de cada elemento.

Cuando se usa esta ecuación para calcular el coeficiente másico de absorción de una mezcla de elementos o compuestos se calcula una matriz de muestra. El valor es comunmente llamado "valor matriz de  $\mu$ " para una longitud de onda en particular.

Difracción de los rayos X.

Si un electrón está situado en un campo electromagnético alternativo oscilará con la misma frecuencia del campo. Dado que un haz de rayos X puede ser considerado como una onda electromagnética - viajando en el espacio, éste también hará oscilar a todos los electrones en su trayectoria. Cada electrón puede ser entonces considerado como un pequeño oscilador emitiendo radiaciones electromagnéticas a la misma frecuencia que la radiación primaria, dando como-

resultado una onda de átomo. La amplitud de esta onda depende del número de ondas de electrones y sus respectivas diferencias de fase. Las diferencias de fase dependen a su vez de las diferencias de longitudes de trayectoria. Cuando un frente de onda se encuentra con varios centros de dispersión a una distancia igual unos de otros, se emiten ondas circulares alrededor de cada uno de los centros de dispersión. Cuando por ejemplo la longitud de onda irradiada es equivalente a una longitud de centro a centro, las ondas emitidas por los centros coincidirán en fase cada dos longitudes de centro a centro, originándose una resultante de la misma longitud de onda del haz primario, pero con diferente dirección, siendo este frente tangente a los círculos descritos por las ondas de los centros de dispersión (figura III.6).

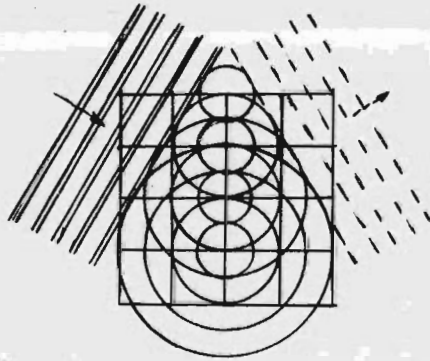


Figura III.6



Cuando el ángulo entre la radiación y la dirección de observación es cero, no habrá diferencia de fase entre las ondas y la resultante tendrá una amplitud máxima. Conforme el ángulo se incrementa, las ondas de los electrones exteriores gradualmente se saldrán de fase. Sus contribuciones entonces se cancelan y la amplitud de la onda disminuye. Entonces el poder de dispersión de un átomo es dependiente de su número atómico y de la dirección de observación.

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre una red cristalina (un arreglo regular periódico de átomos) un haz difractado resulta sólo bajo ciertas direcciones. Es necesario que las ondas emitidas por los átomos individuales estén en fase una con otra en la dirección de observación. Usualmente es más conveniente visualizar a la red cristalina como un conjunto de planos paralelos separados por distancias iguales.

Todos los átomos están situados en estos planos.

Las condiciones de difracción son dos: Primero las ondas por todos los átomos emitidas sobre un plano deben estar en fase, y segundo las ondas dispersas de planos sucesivos deben estar también en fase. La primera condición se cumple si el rayo incidente, el rayo difractado y la normal al plano de reflexión, caen en un sólo plano, y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La segunda condición se ilustra en la figura III.7

Dos rayos paralelos inciden sobre un conjunto de planos cristalinos de planos separados a una distancia  $d$ . El ángulo de incidencia es  $\theta$ , y la dispersión se lleva a cabo como se ha descrito

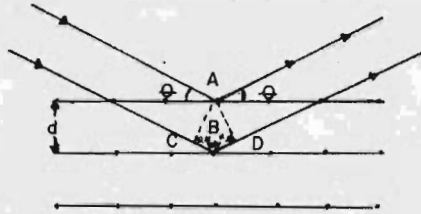


Figura III.7

previamente. La difracción ocurre cuando la diferencia en las longitudes de trayectoria de los dos rayos es igual a un número entero de longitudes de onda. Esta diferencia de longitudes de trayectoria es igual a  $CB + BD$  y dado que  $CB = BD = x$ , entonces  $n\lambda$  debe ser igual a  $2x$  para que las ondas se refuercen y no se anulen en cambio, siendo "n" un número entero. Se puede ver que  $x = d \cdot \sin \theta$  donde  $d$  es el espacio interplanar, de esta manera:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Siendo esta la ley de Bragg.

#### Excitación de radiación fluorescente en la muestra.

La excitación de radiación fluorescente en una muestra por radiación policromática de un tubo de rayos X, es un proceso complejo y la derivación de cualquier relación entre la intensidad de la fuente y al fluorescencia medida es necesariamente obtenida empíri

camente. Sin embargo el desarrollo de esta relación es útil, ya que provee un medio de establecer la importancia relativa de los varios parámetros operacionales y la parte en la cual las funciones descritas tienen lugar en el proceso de excitación. Este desarrollo a su vez provee alguna información necesaria para el estudio de los efectos de matriz y el análisis cuantitativo.

El caso más simple será desarrollado primero indicando las etapas de la excitación de fotones característicos por radiación primaria monocromática. Esto después se extenderá para incluir a todas las longitudes de onda que forman el haz policromático normalmente empleado en espectrometría fluorescente de rayos X.

En el primer caso los fotones de rayos X entran a la muestra con un ángulo promedio  $\gamma_1$ . Estos fotones primarios pueden dispersarse (coherente o incoherentemente) o ser absorbidos por los átomos de la matriz. Los fotones absorbidos originan fotoelectrones de los átomos de la matriz que aparecerán como fotones de rayos X o electrones Auger. Sólo los fotones emitidos en la dirección del colimador pueden contribuir a la intensidad medida.

El desarrollo involucrado en la excitación puede ser convenientemente dividido en cinco partes o factores.

- El número de fotones primarios que llegan a la superficie de la muestra por unidad de tiempo.
- La atenuación de su intensidad por la matriz absorbente.
- La eficiencia de la excitación de la radiación característica.
- La proporción de estos fotones que son aceptados por el colimador.

-La atenuación de la radiación característica por la matriz de muestra.

Por medio del desarrollo matemático (que no presentaremos aquí por carecer de interés), tomando en cuenta los factores de radiación de un elemento j en una muestra:

$$I_j = P_j \cdot I_0(\lambda) \frac{j(\lambda) \cdot C_j}{-\mu(\lambda) + A\mu(\lambda_j)}$$

en donde:  $P_j$ , es una constante para un elemento determinado en un espectrómetro en particular.

$A$ , es igual a la relación de la función  $\frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2}$  - siendo  $\psi_2$  el ángulo de salida de la radiación del espectrómetro.

$I_0$ , es la intensidad inicial en la superficie de la muestra de la radiación exitante.

$C_j$ , es la concentración en peso del elemento j.

$(\lambda)$ , es el coeficiente de absorción de matriz para la longitud de onda .

$\mu(\lambda_j)$ , es el coeficiente de absorción de matriz para la longitud de onda de la esquina característica del elemento j.

Esta expresión es sólo válida para muestras completamente homogéneas, y no se aplica para dispersión múltiple o efectos de acrecentamiento (enhancement). También los límites de integración que se tomaron para obtener la ecuación final desde cero hasta infinito, sólo se aplican si la muestra es suficientemente gruesa. Para la mayoría de las muestras el grueso infinito es raramente ma

por a unos pocos cientos de micras.

Cuando se utiliza radiación continua para excitación, es necesario considerar a todas las longitudes de onda primarias desde la longitud de onda de la esquina característica correspondiente - ó  $\lambda_j$ , hasta la longitud de onda mínima  $\lambda_{\min}$ .

Entonces la expresión para la intensidad de radiación en forma integral queda :

$$I_{\lambda} = \int_{\lambda_{\min.}}^j J(\lambda) d\lambda$$

donde  $J(\lambda)$  representa el espectro del tubo de rayos X. Una fórmula general para expresar la intensidad se obtiene de substituir esta expresión para  $I(\lambda)$  en lugar de la intensidad de radiación monocromática  $I_o.(\lambda)$ . Además es necesario considerar la absorción de todos los elementos en la matriz de muestra para longitudes de onda - primaria y secundaria:

$$y(\lambda) = \sum_{i=1}^n C_i \cdot y_i(\lambda)$$

$$y(\lambda) = \sum_{i=1}^n C_i \cdot y_i(\lambda_j)$$

Substituyendo estas ecuaciones en la ecuación de intensidad de radiación del elemento j tenemos:

$$I_j = P_j C_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_j} J(\lambda) \cdot y_j(\lambda) \frac{1}{\sum_i C_i [y_i(\lambda) + A y_i(\lambda_j)]}$$

donde 
$$P_j = \omega_j \cdot g_j \frac{r_j - 1}{r_j} \frac{d\Omega}{4\pi}$$

y  $\omega_j$  = rendimiento fluorescente

$g_j$  = probabilidad de transferencia de un electrón particular en una serie.

$r_j$  = salto de absorción

$\frac{d\Omega}{4\pi}$  = fracción emitida en la dirección definida por el colimador.

$P_j$  es una constante empírica y los parámetros de que es dependiente han sido también obtenidos empíricamente y se han reportado en tablas en los manuales de rayos X.

#### Detección de rayos X.

El problema básico de la detección de rayos X es el de convertir a los rayos X en una forma de energía que pueda ser medida e integrada sobre un período finito de tiempo.

Existen muchos métodos para hacer esto y cada uno depende de la aptitud de los rayos X para ionizar la materia. La diferencia fundamental entre las varias clases de detectores está en el aprovechamiento de los electrones producidos por el proceso de ionización.

El tipo más simple de detector es una placa fotográfica sobre la cual la acción fotoquímica de los rayos X reduce a los haluros de plata, a plata libre por un proceso de ionización. La intensidad total de los rayos X determinará en número de átomos de plata reducidos que puede a su vez ser estimado por el ennegrecimiento de la placa.

En los detectores de gas tales como el contador Geiger y los diversos tipos de contadores proporcionales de gas, los electrones producidos por la acción de los rayos X son completamente removidos del átomo de gas inerte, siendo esto posible en el medio gaseoso debido a que la trayectoria libre media del electrón es relativamente corta. La recombinación es prevenida por medio de una gran diferencia de potencial a través del volumen de ionización y esto también favorece la recolección de los electrones en el ánodo. Aquí la corriente producida forma pulsos de voltaje (conteos del inglés "counts"), que pueden ser amplificados e integrados.

Hay dos tipos de detectores que dependen de la transferencia de electrones en el estado sólido, siendo éstos, el contador de cintilación (de destello) y el contador de semiconductor. El contador de cintilación se fundamenta en que el rayo X incidente sobre una capa de fósforo promueve electrones de la banda de valencia del fósforo a niveles más altos. Cuando los electrones regresan a su nivel original la energía es reemitida a una longitud de onda más larga a un detector que es sensible a este rango de longitud de onda, comúnmente un fotomultiplicador. En el contador de semiconductor los electrones producidos por el bombardeo de rayos X sobre un semiconductor son promovidos a las bandas de conducción, la subsecuente variación en las propiedades de conducción puede ser relacionada con el conteo de los rayos X incidentes.

De las cuatro clases de detectores antes mencionados, los contadores de flujo proporcional y de cintilación son los más importantes en la actualidad. De estos dos el contador de flujo pro-

porcional de gas es el más usado en la actualidad dadas sus características que se describen más adelante.

El contador proporcional de gas se basa en el principio - de que cuando un fotón de rayos X interacciona con un átomo de gas, un electrón externo puede ser removido dejando un ión positivo. - Por ejemplo, en el caso de argón:



La combinación resultante de un electrón y un ión positivo es llamada un par iónico. El potencial requerido para remover el - primer electrón de un gas inerte es muy pequeño, (del orden de 20 - eV, siendo dependiente del número atómico del elemento en cuestión) El potencial de ionización decrece al aumentar el número atómico - del elemento debido a la gran envoltura del núcleo por la adición - de órbitas principales de electrones sucesivas.

En su forma más simple el detector de gas consiste en un - cilindro hueco llevando un alambre delgado a lo largo de su eje -- longitudinal . El alambre forma el ánodo del detector y porta un - potencial de alrededor de 1 a 2 keV. El cuerpo cilíndrico del detec - tor es conectado a tierra y llenado con una mezcla de gases a pre - sión atmosférica. Una ventana\*instala , ya sea en una base o en - el cuerpo cilíndrico, a través de la cual los rayos X pueden pasar Un fotón de rayos X que entra en el detector produce "n" primarios pares iónicos de la manera antes descrita, pero sujetandose a cier - ta probabilidad, siendo ésto dependiente de la probabilidad de ab - sorción del fotón por el contador de gas.

Con un potencial en el ánodo suficientemente alto para prevenir la recombinación, los electrones se moverán hacia el cátodo ( cuer



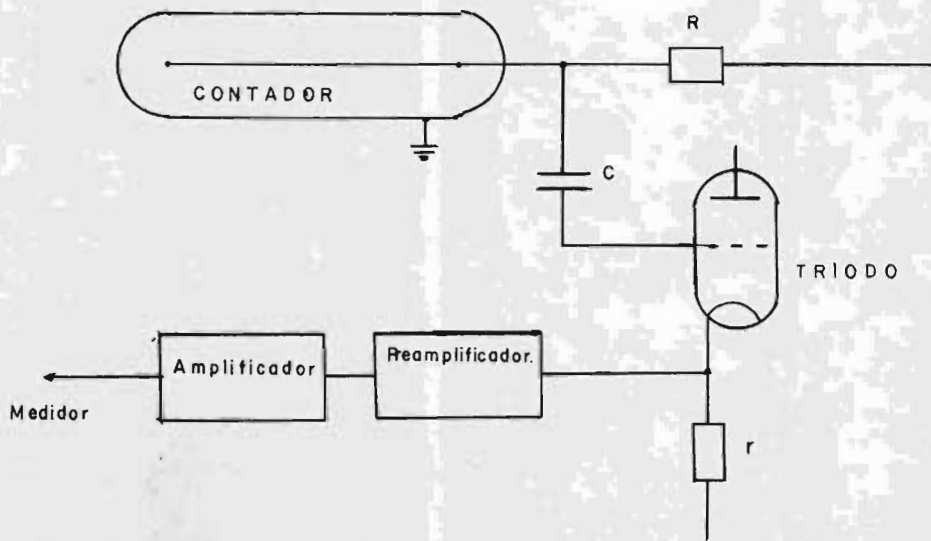
po aterrizado). Como la trayectoria libre media de un electrón es relativamente corta a temperatura y presión normales, por ejemplo en el caso del argón es del orden de  $4 \times 10^{-5}$  cm. los electrones primarios colisionarán rápidamente con otros átomos del gas inerte. A bajas diferencias de potencial estas colisiones son inelásticas y nuevos electrones se producen con cada colisión dejando a los -- electrones primarios en su lugar. Este proceso continúa resultando "n" electrones eventualmente alcanzando el ánodo. A diferencias de potencial altas, las colisiones no son tan inelásticas dada la energía cinética, ganada en la trayectoria libre media más larga del electrón, que es más grande que la pérdida de energía debida a la colisión. Entonces, un electrón primario que choca con un átomo de gas, ioniza al átomo sin ser absorbido, así un electrón virtualmente se transforma en dos, dos electrones se transforman en cuatro y así sucesivamente. Conforme los electrones se aproximan a la región del campo electromagnético adyacente a el alambre anódico, la energía ganada se incrementa considerablemente ya que el proceso de multiplicación crece rápidamente produciendo un fenómeno de avalancha. El efecto neto es llamado amplificación o ganancia gaseosa.

Al incrementarse el potencial, la multiplicación gaseosa comienza por series de avalanchas individuales definiendo una región de potencial conocida como región proporcional y aquí las avalanchas iniciales se localizan a una distancia de tan sólo unos pocos diámetros del alambre desde el ánodo. Esta región se tipifica por el hecho de que la altura del pulso es proporcional a la energía del rayo X incidente que lo produce.

A un potencial más alto del campo se produce una asociación de las avalanchas individuales, contribuyendo a la producción de más electrones iniciadores por la interacción de los fotones de UV y el cátodo, y una descarga continua a lo largo de la longitud total del ánodo. Como los electrones ionizados son unas mil veces más móviles que los iones positivos, una barrera iónica se forma rápidamente alrededor del ánodo y todos los pulsos de descarga adquieren igual magnitud. Este efecto de carga espacial representa el límite superior de la región proporcional, que luego es seguida por una región de proporcionalidad limitada, que llega a un estado eventual en que la corriente transportada por el gas crece rápidamente y el voltaje cae (arco).

La figura III.8 muestra el circuito básico de un contador de gas. Los electrones alcanzan el ánodo produciendo una corriente que es tomada por una resistencia  $R$  en serie con el ánodo detector. Esta corriente causa una caída de voltaje momentánea produciendo un pulso de amplitud suficientemente alta, que puede ser de unos pocos microamperes de corriente.

El valor de la resistencia es necesariamente alto, usualmente del orden de mega-ohms. La impedancia del circuito es entonces muy alta por lo que el propósito del triodo es de producir un pulso similar pero bajo condiciones de mejor impedancia. Alimentando el pulso a la rejilla del triodo, un pulso similar o análogo puede ser formado en  $r$ , obteniéndose condiciones de baja impedancia mediante la adecuada selección de un valor bajo para la resistencia  $r$  (usualmente de unos pocos de cientos de ohms.) La amplitud del pulso en  $R$  puede ser aún determinada por la amplitud del pulso en  $r$ , aún --



Circuito básico para el contador proporcional de gas.

Figura III.8

cuando hay una pequeña constante de atenuación en el circuito. Si el pulso resultante es suficientemente grande, como en el caso de un contador Geiger que opera a un mayor potencial que el de la región proporcional, este pulso puede ser pasado directamente al circuito de medida. En el caso de un contador proporcional alguna preamplificación es necesaria.

Como la recombinación de fotones que se lleva a cabo en el cátodo puede expulsar nuevos electrones e iniciar nuevas avalanchas es importante prevenir su formación. En los detectores de gas usados en espectrometría de rayos X es común añadir un segundo gas a el ionizable para remover a los iones positivos, este gas puede ser un elemento diatómico como un halógeno o un hidrocarburo como los alquil-haluros, los cuales pueden producir radicales libres fácilmente. Estos radicales libres pueden a su vez donar electrones a los iones del gas inerte.

Existen tres tipos de contador de gas actualmente en uso en la espectrometría de rayos X, siendo estos el contador Geiger, el contador proporcional sellado y el contador proporcional de flujo de gas.

La relativamente lenta disipación de la cubierta de iones positivos alrededor del ánodo tiene un efecto muy importante sobre el funcionamiento del contador debido a que el campo es reducido por la inmediata vecindad de los iones del ánodo proviniendo más avalanchas. El tiempo que tarda en restablecerse el funcionamiento normal del contador es llamado el tiempo muerto del contador. El circuito amplificador de pulsos también contribuye significativamente sobre el valor del tiempo muerto total. En los detectores mo-

ernos más rápidos este tiempo es del orden de dos microsegundos, esto afecta directamente sobre la precisión del aparato.

El principio de funcionamiento del contador de flujo de gas es idéntico a lo anteriormente descrito, con la única diferencia de que el contador proporcional de flujo de gas está construido con una ventana de entrada muy delgada. La mezcla de gases más comúnmente empleada en este tipo de contador es 90% Ar- 10% CH<sub>4</sub>. Los problemas debidos a la posible pérdida de gas a través de la ventana de han evitado permitiendo un flujo continuo de gas hacia el detector, cualquier cantidad de gas que escapa por la ventana es reemplazada inmediatamente.

Anteriormente hemos mencionado el término "selección de altura de pulso", este es un método que proporciona el medio de aislar un rango de longitudes de onda moderadamente angosto de un espectro en virtud de la separación de la energía, opuestamente a la separación de longitudes de onda llevada a cabo, por ejemplo, con un cristal de difracción interpuesto en la trayectoria del haz incidente. Por medio del contador proporcional de gas cada longitud de onda es convertida en un pulso de voltaje o más bien en una distribución de pulsos de amplitud característica, la función del selector de amplitud de pulsos es permitir que solamente un rango selecto de amplitudes de pulso pasen a los circuitos de medida. El sistema consta en general de un amplificador lineal que conserva la relación de proporción entre los pulsos, un dispositivo de cambio de forma de los pulsos a forma rectangular, dos discriminadores de pulsos fijos a diferentes niveles de intensidad y una unidad de anticoinci

dencia que previene el paso de dos pulsos simultáneos de los dos -- diferentes niveles de discriminación. En la actualidad los espectrómetros de rayos X cuentan con un sistema integrado automático de selección de altura de pulso.

La tabla siguiente muestra las características más importantes para la selección de los detectores, de los cuatro tipos antes discutidos. Los datos han sido tomados de los equipos comercialmente disponibles.

El contador Geiger tiene la ventaja de su simplicidad y que requiere menos amplificación. En contra con esto, tiene un tiempo -muerto muy largo y no presenta características de proporcionalidad.

Tabla III.1

Características de los detectores.

	Geiger	Proporcional	Flujo	Cintilación
Ventana	Mica	Mica	Mylar/Al	Be/Al
Espesor	3 mg/cm <sup>2</sup>	2.5mg/cm <sup>2</sup>	6 m	0.2 mm
Posición	Radial	Axial	Axial	Radial
Llenado	Ar/Br	Xe/CH <sub>4</sub>	Ar/CH <sub>4</sub>	-
Pre-amplificador	No	x 10	x 10	x 10
Auto-amplificador	10 <sup>9</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
Rango útil Å	0.5-4	0.5 - 4	0.7 - 10*	0.1 - 3
Tiempo muerto (micro segundos)	200	0.5	0.5	0.2
Velocidad de conteo máxima útil	2 x 10 <sup>3</sup>	5 x 10 <sup>4</sup>	5 x 10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>
Intensidad base (c/s)	0.8	0.4	0.2	10
Resolución & línea Fek	-	14	15	51
Eficiencia de conteo dependiente de λ	dependientes	dependientes	dependientes	No dependiente

El contador proporcional tiene la ventaja de su proporcionalidad y su corto tiempo muerto, pero requiere de equipo auxiliar más sofisticado. Tanto el contador Geiger como el proporcional tienen buena resolución, pero el contador proporcional requiere mucha más atención si se quiere conservar esta resolución. Las características del contador proporcional de flujo son muy similares a las del contador proporcional y difieren principalmente en su rango de aplicación.

El contador de cintilación muestra la ventaja de su eficiencia de conteo constante, pero tiene poca resolución y relativamente altas intensidades base.

Por último en el siguiente nomograma se presentan las mejores condiciones para realizar un análisis por espectrometría fluorescente de rayos X con los equipos comerciales disponibles actualmente, dependiendo del elemento o elementos que se desee analizar.

Nomograma

Elección de las mejores condiciones para el análisis espectrométrico por rayos X.

\* Puede extenderse hasta 50 Å con ventana ultra-delgada.

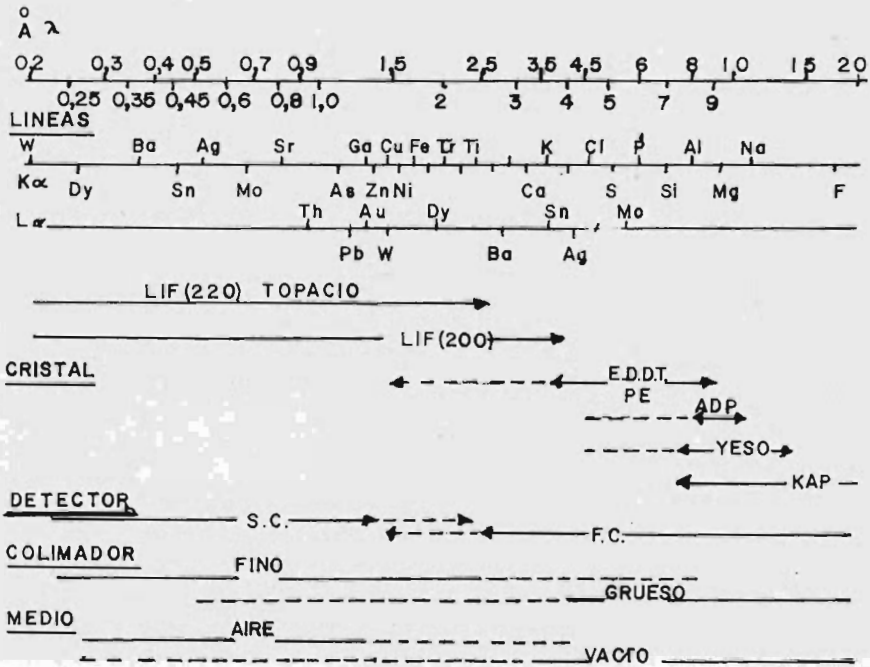


Figura III.9



TEMA SUPLEMENTARIO IV

EFFECTOS DE MATRIZ

Interacciones elementales

Efectos físicos

TEMA SUPLEMENTARIO IV

EFFECTOS DE MATRIZ.

- Interacciones elementales : Absorción (primaria y secundaria)  
Acrecentamiento (enhancement)
- Efectos físicos : Tamaño de partícula y efecto de la superficie.  
Efectos debidos al estado de combinación química.

Interacciones elementales:

Absorción.

Cuando la radiación característica es producida por un elemento en una matriz, el número de fotones característico que deja la muestra será mucho menor que el producido inicialmente. Esto se debe a que la mayoría de los átomos excitados del elemento se encuentran y conservan dentro de la muestra matriz, y la radiación característica que es producida tiene que atravesar el volumen de la matriz para dejar la muestra. La contribución de la capa exterior de la muestra es mucho mayor que la de la interior.

Consideremos una muestra compuesta de una mezcla binaria AB, si una emisión de una radiación monocromática primaria de longitud de onda  $\lambda$ , e intensidad  $I_{p_0}$  entra en el punto  $P_1$  con un ángulo  $\psi_1$ . La intensidad de esta emisión en el punto  $P_2$  a una altura  $dp$  será :

$$I_{p_2} = I_{p_0} \exp -\mu(\lambda) \rho \frac{dp}{\sin \psi_1}$$

siendo  $\mu(\lambda)$  el coeficiente de absorción de la matriz y  $\rho$  la densidad. Se supone que  $I_{p_2}$  es mucho menor que  $I_{p_0}$  puesto que  $dp$  es la

máxima penetración de los rayos primarios. Con esto se producirán radiaciones características de A y de B, la ruta de los rayos primarios al cristal analizador depende de el colimador principal. La máxima longitud de trayectoria  $x_a$  de la radiación del elemento A se rá definida por el coeficiente de absorción  $\mu_A$  de la matriz para esa longitud de onda.

La máxima altura  $d_A$  desde la cual la radiación A puede aún alcanzar la superficie del espécimen, es significativamente más pequeña que  $d_p$ , lo mismo es para  $d_b$ . Un argumento similar se aplica a B.

En la práctica una ancha emisión de radiación policromática se emplea para excitar radiaciones características y el resultado será que un cierto volumen de muestra contribuye a la intensidad efectiva de cada longitud de onda característica.

Este volumen activo será el mismo sólo para las longitudes de onda si los coeficientes de absorción son substancialmente los mismos -

$$(\mu_A \approx \mu_B) .$$

La relativa influencia de las absorciones primaria y secundaria puede verse en forma simplificada por la siguiente fórmula para una radiación primaria monocromática.

$$I_j = I_0 \cdot Q_j \cdot \frac{C_j \mu_j}{\mu''}$$

donde  $Q_j$  es una constante y  $\mu''$  es un coeficiente de absorción, o sea un término que contiene factores para ambas absorciones, primaria y secundaria.

Las intensidades relativas  $I_1$  e  $I_2$  de dos concentraciones diferentes de el mismo elemento medido bajo condiciones idénticas pue

den ser expresadas como:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{\mu_2''}{\mu_1''}$$

Combinando esto con la ecuación para la calibración de la curva:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mu_2''}{\mu_1''}$$

donde  $m_1, m_2$  son simplemente pendientes o factores de calibración.

Una expresión similar se obtiene para radiación policromática si las influencias de cambios en la absorción primaria y los efectos de acrecentamiento pueden ser ignorados. En estos casos una "matriz  $\mu$ " puede ser definida como :

$$\mu = \sum_i (c_i \cdot \mu_i)$$

Donde  $\mu_i$  es el coeficiente de absorción del elemento "i" en la muestra para la radiación secundaria. En este caso la ecuación que relaciona a los factores de calibración se transforma:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

Donde  $\mu_2/\mu_1$  es simplemente la relación de los valores de los coeficientes de absorción másica de la matriz para la radiación secundaria solamente.

De la ecuación que relaciona  $I_1/I_2$  con  $C_1/C_2$ , se pueden notar las desviaciones positivas o negativas de la linealidad que pueden presentarse al graficar la intensidad contra la concentración, y en esa misma ecuación se puede notar la influencia de la relación  $\mu_2''/\mu_1''$  que disminuye al aumentar el peso promedio atómico de la matriz.

#### Efectos de acrecentamiento.

Cuando un elemento es fuertemente absorbido por otro, la intensidad medida del elemento absorbido será menor en una cantidad dependiente de la fracción de fotones absorbidos. Una cierta cantidad de energía es retenida en la matriz y transformada por procesos normales de absorción. Es conveniente recordar que la absorción se efectúa por dos medios, uno de éstos se debe al efecto de dispersión y el otro a la absorción fotoeléctrica la cual puede producir un aumento en la emisión de la radiación característica. Cuando sucede la absorción fotoeléctrica de una línea característica por un cierto elemento de la matriz, la radiación característica de la matriz absorbente se produce. Este efecto es conocido como acrecentamiento ya que el número de fotones característicos medidos es mayor a aquel predicho debido a la excitación normal por la radiación primaria desde el tubo de rayos X.

#### Efectos físicos:

Tamaño de partícula y efectos de la superficie.

El volúmen de la muestra, el cual puede contribuir a la medida de la radiación fluorescente, es dependiente de la profundidad de penetración de la longitud de onda medida. Esto origina la necesidad de tener una muestra completamente homogénea ya que, si por ejemplo, se presentan variaciones de composición en el interior, los datos de conteo medidos no serán representativos de la muestra en su totalidad. Esta situación puede ocurrir fácilmente en una muestra mal preparada consistente en grandes y pequeños granos de composición diferente.

Si por ejemplo tenemos una muestra con grandes granos de A y pequeños granos de B, y si la profundidad efectiva de la muestra que contribuye a las dos longitudes de onda medidas es menor que el tamaño promedio de partículas, el efecto será medir muy poco de B y mucho de A. Este efecto puede ser eliminado reduciendo el tamaño promedio de partícula a un valor menor que el de la penetración efectiva. Esto puede presentar un gran número de dificultades dependiendo de la facilidad con la cual el tamaño de grano pueda ser reducido, que a su vez es dependiente de un gran número de propiedades físicas de la muestra en cuestión (la reducción de tamaño de partícula ya ha sido tratada en el capítulo IV). Además la profundidad de penetración efectiva para los elementos de número atómico bajo, tales como calcio magnesio, aluminio y sílice, (componentes del cemento) es solamente del orden de 5 a 50 micras, y este tamaño de partícula es particularmente difícil de lograr.

Otro efecto que puede influir sobre la intensidad medida se presenta cuando la muestra no es completamente homogénea y consis-

te de granos diferentes en composición química. Por ejemplo, si suponemos que hay dos clases de grano, P y Q y que el elemento A que va a ser medido sólo está presente en los granos P. Si las dimensiones de esos granos son en promedio mayores a la longitud de trayectoria de los rayos X respectivos, entonces la penetración de los rayos X primarios, la excitación de los átomos de A y la emisión de los rayos X característicos, sólo ocurren en los granos de P. Si los granos son más pequeños que las longitudes de trayectoria, la absorción ocurre en diferentes granos de diferente composición. Esto explica por qué existe una región de tamaños de partículas en donde la intensidad no es muy dependiente del tamaño promedio del grano. El tamaño de partícula de esta región depende de la composición de la muestra y de la longitud de onda característica a ser medida. Una manera de sobrepasar esta dificultad es homogeneizar las muestras, por ejemplo trabajar con soluciones líquidas ó sólidas (perlas).

Efecto debido a el estado químico.

La radiación X característica, se produce por la transferencia de electrones de orbitales exteriores a orbitales interiores y la longitud de onda de la línea característica producida es inversamente proporcional a la diferencia entre la energía de los estados inicial y final de los electrones transferidos. El rango normalmente utilizado en espectrometría de rayos X es de 0.1 a 10 Å. Los electrones son transferidos a un grupo orbital K o L desde un grupo orbital L o M, el cual en muchos casos no es el orbital ex-

terno del átomo. Ya que los cambios en la densidad de electrones -- debido a la valencia y/o coordinación son asociados con los orbitales externos o los orbitales próximos a los externos cambios significativos de la longitud de onda debidos a las variaciones en la composición química son excepcionales. Este no es siempre el caso -- y las variaciones en la longitud de onda pueden algunas veces presentar problemas de efectos de matriz, los cuales son particularmente difíciles de sobrellevar. Como un ejemplo, cualquier elemento de número atómico menor a 18 tiene orbitales 3p incompletos y ya las líneas  $K_{\beta}$  se producen por la transición desde este nivel, puede -- esperarse que la longitud de onda de las líneas  $K_{\beta}$  para elementos -- de número atómico menor a 18 sean dependientes del estado químico -- Esto es también verdad en menor grado para las líneas  $K_{\alpha_1}$  y  $K_{\alpha_2}$ , las cuales se originan de las transiciones desde orbitales 2p. Afortunadamente el número de elementos es relativamente pequeño, por ejemplo desde sodio ( $Z=11$ ) a cloro ( $Z=17$ ), y sólo dos o tres de estos ocurren regularmente en diferentes estados de oxidación, siendo estos: azufre, aluminio, magnesio y en menor grado Sílice (componentes fundamentales de el cemento).

Existen tablas en los manuales de espectrometría que presentan la desviación máxima de la longitud de onda, la posible ganancia de electrones y la configuración electrónica de estos elementos (Ver bibliografía : "Practical X Ray Spectrometry").



TEMA SUPLEMENTARIO V

MÉTODOS MANUALES PARA EL PROPORCIONAMIENTO DEL CRUDO

Determinación por medio del cálculo manual de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland

Determinación gráfica según Grün y Kunze, de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland

TEMA SUPLEMENTARIO V

MÉTODOS MANUALES PARA EL PROPORCIONAMIENTO DEL CRUDO

Determinación por medio del cálculo manual de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland.

a) Cálculo de las proporciones de la mezcla de dos componentes para formar un crudo, método de la "cruz".

Con este método se traza una cruz en cuyo centro se coloca el valor de la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  deseado para la mezcla. Arriba, a la izquierda, se anota el contenido de  $\text{CaCO}_3$  de la piedra caliza y a la izquierda también, pero abajo, el contenido de  $\text{CaCO}_3$  de la arcilla. En los otros extremos y en forma cruzada se anotan las diferencias que esos valores tienen respecto a el del centro; estos valores dan la proporción en que tienen que entrar las primeras materias para poder obtener una mezcla de la dosificación deseada, el siguiente ejemplo muestra como se hace esto.

Ejemplo V.1.

Se dispone de los materiales siguientes:

%	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	Pérdida	Módulo de Silicato
Caliza	2.9	1.1	0.8	52.9	0.3	42.0	1.53
Arcilla	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5	1.64

$$\text{La caliza contiene: } \frac{52.9 \cdot 100}{56} = 94.5 \% \text{ CaCO}_3$$

$$\text{La arcilla contiene: } \frac{4.3 \cdot 100}{56} = 7.7 \% \text{ CaCO}_3$$

Fuente: Labahn O. & W.A., Kamisky, Prontuario del cemento, Editores técnicos Asociados, S.A. Barcelona, España, 1970

Para un 76% de  $\text{CaCO}_3$  en el crudo se tendrá:

94.5      68.3 partes de  $\text{CaCO}_3$  que faltan a la arcilla.

76

7.7      18.5 partes de  $\text{CaCO}_3$  que faltan a la caliza.

El crudo se compondrá, entonces, de esta manera:

$$\frac{\text{Caliza}}{\text{Arcilla}} = \frac{68.3}{18.5} = 3.69/1$$

La mezcla debe calcularse según esta proporción, y después si el cemento así calculado cabe dentro de los límites permitidos, se aceptará la proporción así determinada.

Para obtener números más precisos, sea por el cálculo o gráficamente, puede operarse como sigue:

b) Cálculo del crudo según la fórmula de Michaelis, para el caso de dos componentes.

La fórmula siguiente fué obtenida por Michaelis:

$$\frac{\text{Caliza}}{\text{Arcilla}} = \frac{n \cdot s - c}{c_1 - n \cdot s_1}$$

Siendo:

$s$  = silicantes de la arcilla ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

$c$  = cal viva de la arcilla ( $\text{CaO}$ )

$s_1$  = silicantes de la caliza ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

$c_1$  = cal viva de la caliza ( $\text{CaO}$ )

$n$  = módulo hidráulico

El siguiente ejemplo muestra como se utiliza esta fórmula:

Ejemplo V.2.

Con los mismos materiales del ejemplo V.1. y un módulo hidráulico de 2.

$$\frac{\text{Caliza}}{\text{Arcilla}} = \frac{2 \cdot 81.1 - 43.3}{52.9 - 2 \cdot 4.8} = 3.65/1$$

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pérdida al fuego
3.65 partes de caliza.....	10.6	4.0	2.9	193.1	1.1	153.3
1 parte de arcilla.....	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5
4.65 partes de crudo.....	61.0	26.2	11.4	197.4	3.2	165.2
1 parte de crudo .....	13.12	5.64	2.45	42.45	0.69	35.65
Crudo sin la pérdida al fuego.....	20.39	8.76	3.81	65.97	1.07	-

Mód. Si = 1.62, Mód. Hidr. = 2, Mód. Alúmina = 2.3.

$$\text{Contenido de CaCO}_3 \text{ en el crudo} = \frac{42.5}{0.56} = 76 \%$$

$$\text{El standard de cal (KST)} = \frac{6597}{2.8 \cdot 2039 + 1.1 \cdot 8.76 + 0.7 \cdot 3.8}$$

KST= 95.1

Las proposiciones en que intervienen los diferentes componentes del crudo, lo constituyen dentro de los límites permitidos.

c) Cálculo del crudo de dos componentes según el contenido de cal (CaO).

Cuando se prescribe un determinado contenido de CaO en el cemento- se puede calcular el crudo de la siguiente manera:

$$\% \text{ de CaO (clinker)} = \frac{\% \text{ CaO (cal.)} + \% \text{ CaO (arcilla)} \cdot X}{1 - X}$$

Siendo x la proporción de arcilla que hay por cada parte de cal.

El cálculo siguiente se hace con base de sustancias despojadas de su pérdida al fuego.

$$x = \frac{\% \text{ CaO (cal)} - \% \text{ CaO (clinker)}}{\% \text{ CaO (clinker)} - \% \text{ CaO (arcilla)}}$$

Ejemplo V.3

Suponiendo que se trata de materias primas iguales a las de los ejemplos precedentes ( V.1 y V.2 ) y para el caso de un 66% de CaO en el cemento ( con materias primas calcinadas, es decir, sin la pérdida al fuego), se obtendrá:

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
C-aliza.....	5.0	1.9	1.38	91.2	0.52
Arcilla.....	57.6	25.4	9.7	4.9	2.4

$$x = \frac{91.2 - 66}{66 - 4.9} = 0.4124$$

Es decir, que la proporción entre los materiales desprovistos de la pérdida al fuego es de:

0.4124 partes de arcilla para una parte de caliza.

100 partes de caliza = 100 - 42 = 58 partes sin pérdida al fuego.

100 partes de arcilla = 100 - 12.5 = 87.5 partes sin pérdida al fuego.

1000/0.58 = 1.724 g de caliza.

0.4124/0.875 = 0.471 g de arcilla.

1.724/0.471 = 3.66 kg de caliza por cada kg de arcilla.

La harina cruda se compone de:

3.66 partes de caliza y una parte de arcilla.

El cálculo, por consiguiente, concuerda bien con el que precede.

d) Cálculo del crudo por medio de la fórmula de Kühl para el caso de dos componentes.

En los dos métodos de cálculo anteriores, el químico o ingeniero químico tiene que conocer o fijar previamente el módulo hidráulico o el contenido de CaO del clinker. La fórmula que sigue, debida a Kühl, independientemente de toda hipótesis, proporciona una dosificación de crudo que a base de sus coeficientes numéricos, determinados mediante las investigaciones efectuadas por el autor, suministra siempre una favorable dosis de cal.

$$\begin{array}{l} \text{Arcilla} = \frac{2.8 \text{ SiO}_2 + 1.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO (arcilla)}}{2.8 \text{ SiO}_2 + 1.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.7 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO (caliza)}} \\ \text{Caliza} \end{array}$$

Este cálculo conduce a una mezcla cruda ideal que en la práctica nunca se llega a alcanzar, de manera que de acuerdo con las circunstancias de cada caso convendrá mantener siempre la cal en un nivel un poco más bajo.

Ejemplo V.4

Cálculo de un crudo a base de las materias primas del ejemplo V.1, por medio de la fórmula de Kühl.

$$\begin{array}{l} \text{Caliza} = \frac{2.8 \times 50.4 + 1.1 \times 22.2 + 0.7 \times 8.5 - 4.3}{2.8 \times 2.9 + 1.1 \times 1.1 + 0.7 \times 0.8 - 52.9} = 3.88/1 \\ \text{Arcilla} \end{array}$$

El cálculo da una dosis de cal que es más alta que la que dan otros métodos y este resultado indica que en esos métodos el módulo hidráulico y la dosis de cal del cemento pueden elevarse eventualmente siempre que se disponga de un crudo favorable para ello y unas insta

laciones modernas de preparación que lo permitan.

e) Cálculo del crudo en el caso de tres componentes.

Se calcula a base de los módulos hidráulico y de silicatos y partiendo de materiales <sup>desprovistos</sup> de la pérdida al fuego.

Sean: x = caliza

y = arcilla

z = materiales de adición

todos desprovistos de la pérdida al fuego.

Aplicando las fórmulas:

$$I. x + y + z = 1$$

$$II. \frac{\% \text{ CaO} \cdot x + \% \text{ CaO} \cdot y + \% \text{ CaO} \cdot z}{(\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3) \cdot x + \% (\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3) \cdot y + \% (\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3) \cdot z}$$

= Módulo Hidráulico.

$$III. \frac{\% \text{ SiO}_2 \cdot x + \% \text{ SiO}_2 \cdot y + \% \text{ SiO}_2 \cdot z}{\% \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot x + \% \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot y + \% \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot z} = \text{Módulo de Sílice}$$

Siendo  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

Ejemplo V.5

Supongamos que se dispone de la siguiente materia prima:

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pérdida al fuego	Módulo Silicatos.
Caliza en estado natural.....	4.4	2.7	2.5	49.3	0.5	40.6	0.85
x = caliza sin pérdida al fuego	7.4	4.6	4.2	83.0	0.8	-	-
Arcilla en estado natural.....	32.5	22.5	10.6	21.5	2.1	10.8	0.98
y = arcilla sin pérdida al fuego	36.4	25.3	11.8	24.1	2.4	-	-

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pérdida al fuego	Módulo Silicatos
---	------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	-----	------------------	------------------

Arena en estado natural.....	94.4	2.5	1.8	0.5	-	0.8	21.95
------------------------------	------	-----	-----	-----	---	-----	-------

z = arena sin pérdida al fuego	95.1	2.6	1.8	0.5	-	-	-
--------------------------------	------	-----	-----	-----	---	---	---

Se supone que: Módulo Hidráulico = 2, Módulo de silicatos = 1.6

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones I, II y III, se tiene:

$$\frac{49.3 \cdot x + 21.5 \cdot y + 0.5 \cdot z}{9.6 \cdot x + 65.6 \cdot y + 98.7 \cdot z} = 2$$

$$z = 1 - x - y$$

$$\frac{4.4 \cdot x + 32.5 \cdot y + 94.4 \cdot z}{5.2 \cdot x + 33.1 \cdot y + 4.3 \cdot z} = 1.6$$

$$x = 0.825 = 82.5\%$$

$$y = 0.111 = 11.1\%$$

$$z = 0.064 = 6.4\%$$

Este cálculo fué hecho con los materiales en su estado natural.

Ahora resolviendo estas ecuaciones con los valores sin la pérdida al fuego:

$$\frac{83.0 \cdot x + 24.1 \cdot y + 0.5 \cdot z}{16.4 \cdot x + 73.5 \cdot y + 99.5 \cdot z} = 2$$

$$z = 1 - x - y$$

$$\frac{7.4 \cdot x + 36.4 \cdot y + 95.4 \cdot z}{8.8 \cdot x + 37.1 \cdot y + 4.4 \cdot z} = 1.6$$

$$x = 0.7507$$

$$y = 0.1325$$

$$z = 0.0967$$

Estos valores referidos a las materias primas:



$$\begin{aligned} \text{Caliza} &: \frac{1,000}{100 - 40.6} \cdot 0.7507 = 12.64 \text{ partes} = 82.5 \% \\ \text{Arcilla} &: \frac{1,000}{100 - 10.8} \cdot 0.1526 = 1.71 \text{ partes} = 11.15 \% \\ \text{Arena} &: \frac{1,000}{100 - 0.8} \cdot 0.0967 = \frac{0.97}{15.32} \text{ partes} = \frac{6.35}{100.00} \% \end{aligned}$$

Determinación gráfica según Grün y Kunze, de la dosificación de la harina cruda, para la elaboración del cemento Portland.

Se utiliza para ello un sistema de coordenadas (figuras V.1 y V.2); se emplean los valores de los materiales despojados de su pérdida al fuego, se lleva el % de sílice a las abscisas que van de 0 a 100% y la cal residual también en % a las ordenadas de 0 a 100. Los puntos de 100% de CaO y de 100% de SiO<sub>2</sub> se unen con una recta. Dentro de este triángulo deben caer todos los cementos. La delimitación más estricta de los cementos Portland se obtiene mediante la condición de que tales cementos deben tener lo más alto posible su contenido de 3CaO.SiO<sub>2</sub>. Se marcan los puntos correspondientes a 100% de 3 CaO.SiO<sub>2</sub> y al 100% de 2 CaO.SiO<sub>2</sub> sobre la Hipotenusa del triángulo.

Estos puntos se determinan como sigue:

$$\begin{array}{ll} 3 (\text{Ca O}) (\text{Si O}_2) & 2 (\text{Ca O}) (\text{Si O}_2) \\ 3 (40 + 16 \quad (28.4 + 32)) & 2 (40 + 16) (28.4 + 32) \\ 168 \text{ partes CaO, } 60.4 \text{ partes SiO}_2; & 112 \text{ partes CaO, } 60.4 \text{ partes} \\ 73.6\% \text{ CaO, } 26.4\% \text{ SiO}_2 & 65\% \text{ CaO, } 35\% \text{ SiO}_2 \end{array}$$

Estos puntos se unen por medio de dos rectas con el origen de coordenadas. El campo o zona de los cementos Portland se delimita por-

A estas dos líneas y por las líneas correspondientes al 20% y el 40% de fundentes que son paralelas a la hipotenusa. Los mejores cementsos son los que se aproximan más a la línea de  $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Al escoger la distancia del punto P a esa línea hay que tener también en cuenta el contenido de cenizas del combustible.

a) Determinación del crudo de dos componentes.

En la gráfica se representan los contenidos de la cal residual y de las primeras materias primas calcinadas, es decir, después de despojarlas de su pérdida al fuego. La cal residual se calcula restando de la cal total la cal que haya entrado en combinación con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para determinar la cal combinada con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hay que multiplicar por 1.65 la dosis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y para determinar la cal combinada con el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hay que multiplicar por 0.7 el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Los puntos K y T, determinados al llevar a la gráfica los valores hallados para la cal residual y la sílice de las dos materias primas, se unen entre sí y se fija sobre esta recta el punto P, que representará el cemento Portland a fabricar. Se da por supuesto que la recta K-T atraviesa el campo de los cementos Portland, de no ser así, indicará que con las dos materias primas disponibles no es posible fabricar ningún cemento Portland, y que en tal caso es indispensable introducir un tercer material que venga a compensar la deficiencia con su adición.

Las líneas K-P y T-P, subdivididas en forma de escalas, y medidas, suministran la relación entre las materias primas desprovistas de su pérdida al fuego. La relación de estas materias primas, pero sin calcinar, se obtiene mediante el correspondiente cálculo-

( ver ejemplo V.5).

Ejemplo V.6.

Sean las mismas materias primas que en el ejemplo V.1:

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Pérdida al fuego	Módulo Si
Caliza ....	2.9	1.1	0.8	52.9	0.3	42.0	1.64
Arcilla....	50.4	22.2	8.5	4.3	2.1	12.5	1.53

Estas mismas materias despojadas de su pérdida al fuego dan:

Caliza...	5.0	1.9	1.38	91.2	0.52	-	
Arcilla..	57.6	25.4	9.7	4.9	-	-	

Cálculo de la cal residual:

Caliza

Cal combinada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.65 x 1.9 = 3.135% CaO

Cal combinada con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.7 x 1.38 = 0.966%CaO  
4.101%CaO

Arcilla

Cal combinada con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.65 x 25.4 = 41.91% CaO

Cal combinada con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.7 x 9.7 = 6.79% CaO  
48.70% CaO

Cal residual (Caliza) = 91.2 - 4.1 = 87.1% CaO

Cal residual(Arcilla) = 4.9 - 48.7 = 43.8% CaO

Al tomar en la gráfica una ordenada de +87.1 y una abscisa - de 5.0 se obtiene el punto K. Con la ordenada - 43.8 y la abscisa - 57.6 determina el punto T. Sobre la línea K-T y en el interior del campo de los cementos Portland se fija el punto P que será el cemento que se quiere fabricar, obteniéndose los valores relativos:

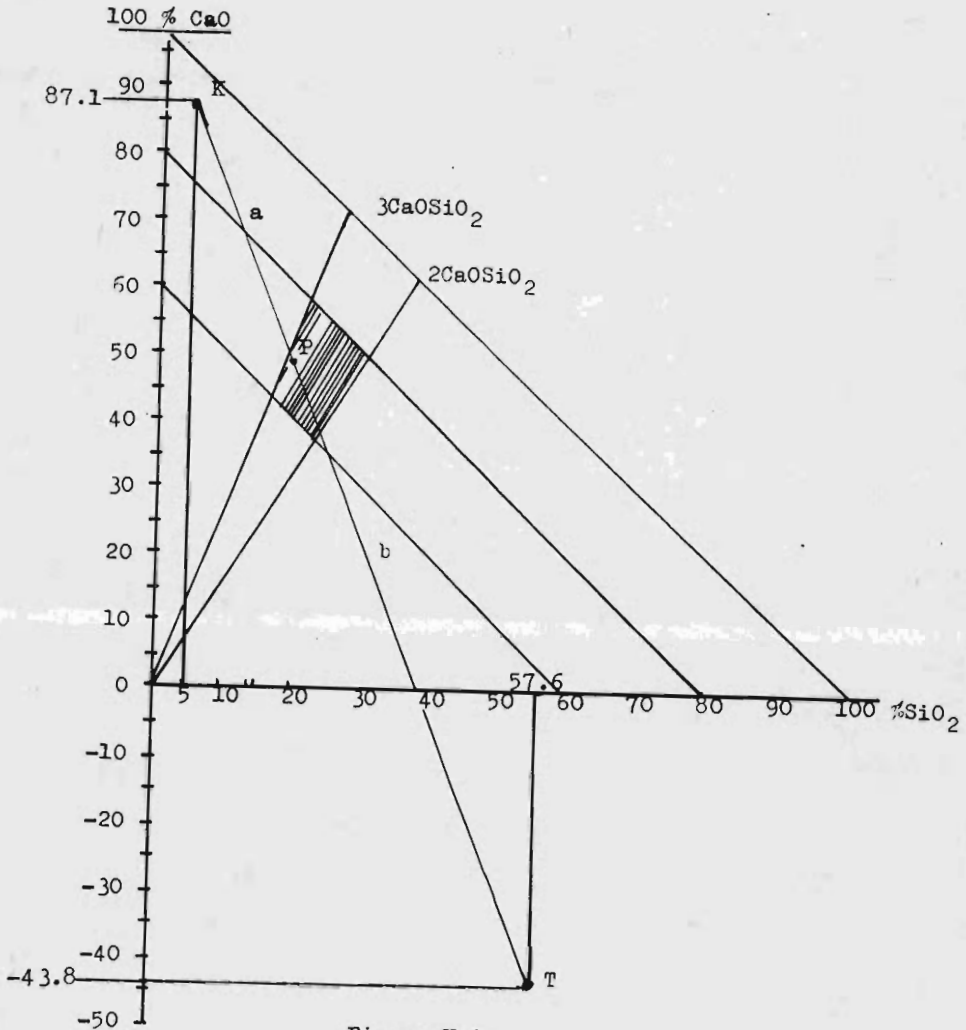


Figura V.1

Determinación del crudo de 2 componentes

$$a = 20.5 \text{ partes}$$

$$b = 50.0 \text{ partes}$$

Haciendo las reducciones a materias primas con sus pérdidas-al fuego, se tiene:

$$\frac{2050}{100 - 12.5} = \frac{2050}{87.5} = 23.44$$

$$\frac{5000}{100 - 42.0} = \frac{5000}{58.0} = 86.20$$

$$\begin{array}{r} \text{Caliza } \underline{86.2} = \underline{3.68} \\ \text{Arcilla } 23.44 \quad 1 \end{array}$$

Este resultado coincide aproximadamente con los obtenidos en los ejemplos V.1 al 3.

b) Determinación del crudo de tres componentes (figura V.2).

Este método puede explicarse fácilmente mediante un ejemplo:

Ejemplo V.7

Se tomarán como materias primas las del ejemplo V.5

Cálculo de la cal residual: Caliza-

$$\text{Cal combinada con } Al_2O_3 = 1.65 \times 4.6 = 7.60\% \text{ CaO}$$

$$\text{Cal combinada con } Fe_2O_3 = 0.7 \times 4.2 = \underline{2.94\% \text{ CaO}}$$

$$10.54\% \text{ CaO}$$

$$\text{Cal residual} = 83.0 - 10.54 = 72.46\% \text{ CaO.}$$

Arcilla

$$\text{Cal combinada con } Al_2O_3 = 1.65 \times 25.3 = 41.8\% \text{ CaO}$$

$$\text{Cal combinada con } Fe_2O_3 = 0.7 \times 11.8 = \underline{8.3\% \text{ CaO}}$$

$$50.1\% \text{ CaO}$$

$$\text{Cal residual} = 24.1 - 50.1 = - 26.0\% \text{ CaO}$$

Arena

$$\text{Cal combinada con } Al_2O_3 = 1.65 \times 2.6 = 4.3\% \text{ CaO}$$

Arena

$$\text{Cal combinada con Al}_2\text{O}_3 = 1.65 \times 2.6 = 4.3\% \text{ CaO}$$

$$\text{Cal combinada con Fe}_2\text{O}_3 = 0.7 \times 1.8 = \frac{1.3\% \text{ CaO}}{5.6\% \text{ CaO}}$$

$$\text{Cal residual} = 0.5 - 5.6 = - 5.1\% \text{ CaO.}$$

Los puntos K y T se determinan como en el caso anterior para dos componentes (a) y luego se determinan el punto S correspondiente al tercer material, es decir, la arena, tomando como abscisa el valor de 95.1 y como ordenada negativa el valor - 5.1. Se escoge entonces el punto P que corresponde al clinker que se quiere fabricar. Las líneas K-T y S-P - se trazan entonces uniendo los puntos que las determinan y la última se prolonga hasta el punto M que corta la línea K-T.

Midiendo a la escala en la gráfica de los segmentos de rectas, se obtienen las proporciones respectivas siguientes para materias calcinadas (sin pérdida al fuego):

$$a = 9.5 \text{ partes} = M - K = \text{partes de arcilla}$$

$$b = 42.5 \text{ partes} = M - T = \text{partes de caliza}$$

$$c = 4.5 \text{ partes} = M - P = \text{partes de arena referidas a "d"}$$

$$d = 46.0 \text{ partes} = S - P = \text{partes de mezcla de caliza y arcilla}$$

$$(a + b) \cdot \frac{c}{d} = \frac{52 \cdot 4.5}{46} = 5.09 \text{ partes de arena}$$

Hechas las reducciones de los materiales sin calcinar es decir, que poseen aún sus pérdidas al fuego, resulta:

$$\frac{950}{100 - 10.8} = \frac{950}{89.2} = 10.65 \text{ partes de arcilla}$$

$$\frac{4250}{100 - 40.6} = \frac{4250}{59.4} = 71.55 \text{ partes de caliza}$$

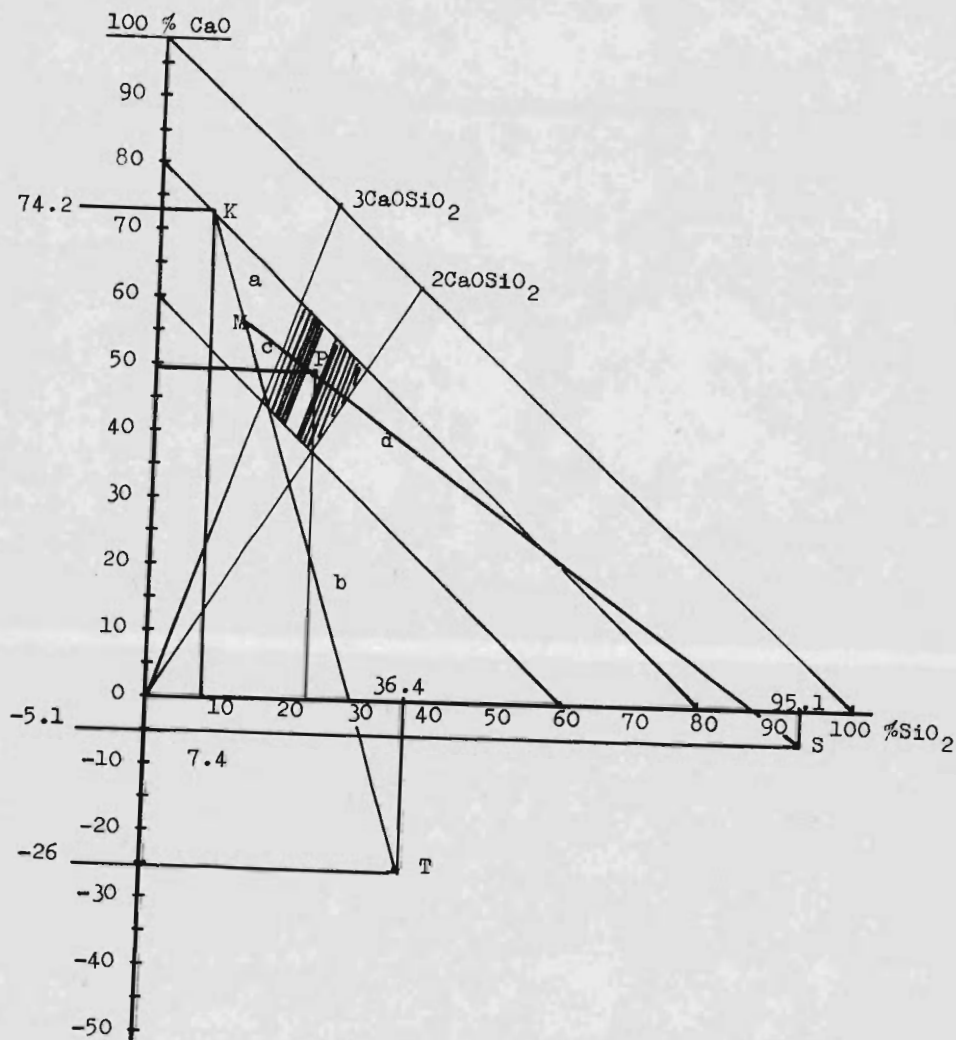


Figura V.2  
Determinación del crudo de 3 componentes.

$$\frac{509}{100 - 0.8} = \frac{509}{99.2} = 5.13 \text{ partes de arena}$$

o bien en ; 12.2% de arcilla, 81.9% de caliza, y 5.9% de arena.

El resultado coincide aproximadamente con el obtenido en el ejemplo V.5.

Estos métodos de cálculo manual, sólo se utilizan en la actualidad para dar una idea aproximada de las proporciones adecuadas para la composición de la harina cruda a partir de dos o tres diferentes materias primas. Algunos ingenieros químicos han desarrollado sus propios programas de cálculo para computadoras programables de bolsillo, que superan en mucho a la exactitud de los métodos descritos en este suplemento. Dichos programas de cálculo están basados frecuentemente en métodos manuales y en ocasiones son similares a los utilizados para las computadoras de proceso.



T E M A S U P L E M E N T A R I O VI

SISTEMA DE LOS PUESTOS DE MANDO PARA LA  
DIRECCION CENTRAL DE LOS PROCESOS

TEMA SUPLEMENTARIO VI

Sistema de los puestos de mando para la dirección central de los - procesos.

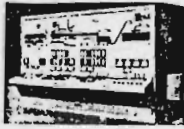
La automatización de los procesos en la industria se ha realizado en los últimos años conforme a ciertas etapas que ya se han mencionado en el capítulo 2, y que en resumen van: desde el puesto de mando individual y descentralizado para el control de cierta fase del proceso, hasta el puesto de mando central, el cual reúne - todas las unidades de control y de mando para el desarrollo total del proceso.

Sin embargo, hoy día se puede observar que las centrales de mando pueden hacerse considerablemente más compactas, gracias al desarrollo en el campo de la electrónica y de la construcción de los dispositivos de dimensiones reducidas. Paralelamente al crecimiento de las unidades de producción se da el aumento de los elementos de mando y control; de acuerdo con la filosofía actual de diseño se puede notar que se han agrupado este gran número de unidades de mando y control en un sólo elemento denominado "consola de control con computadora integrada". Este elemento agrupa principalmente las funciones de: los paneles o armarios de control locales, el pánel de control central, y la consola de operación de la computadora (terminales). Este equipo se representa en la figura V I.1 y será descrito en las siguientes páginas.

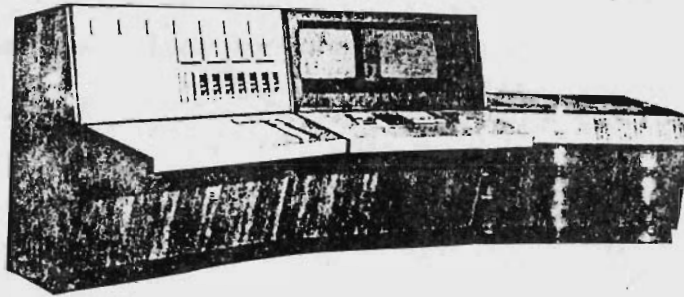
Por otra parte, el incremento actual de las diversas magnitud  
Fuente: Zement - Kalk - Gips 24,4, (1971)

CONSOLA DE CONTROL LOCAL

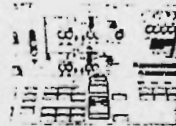
CONSOLA DE CONTROL CENTRAL



CONSOLA DE CONTROL CON COMPUTADORA INTEGRADA



CONSOLA DE OPERACION DE LA COMPUTADORA

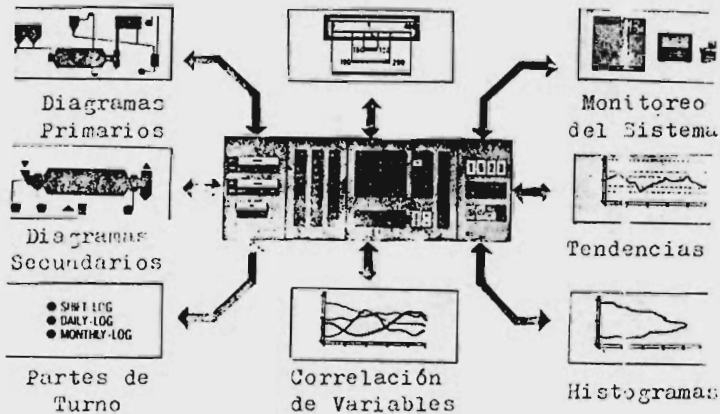


MICROMODULO

Figura VI.1

FUNCIONES DEL SISTEMA

Monitoreo del Proceso



des a medir y sus respectivos indicadores analógicos para la representación sinóptica del estado de funcionamiento del proceso, presenta el inconveniente de que al ser tan grande su número, no se puede conseguir una representación de todos los estados de funcionamiento de los diversos equipos, ya que ello daría lugar a una gran complicación en la representación sinóptica.

Si además de esto se emplea un computador de proceso para el balance y la representación tabular de las variables de proceso, la falta de una integración de los elementos: "puesto de mando" y "computadora", imposibilita o al menos dificulta el diálogo claro y sencillo entre el personal de operación, el puesto de mando y la computadora.

Mediante esta forma integrada de aplicación se consiguen las siguientes metas:

- Una mejor comunicación con la instalación en su totalidad.
- Una mayor facilidad de ordenación y concentración de la información en gran escala.
- Un diálogo sencillo del personal operativo con los diversos sectores del proceso, y una mejor comunicación de alarmas con indicación de las causas del disturbio, etc.

El sistema de control de proceso:

Este sistema fue desarrollado con el fin de hacer más fácil el manejo y de representar los estados del proceso de una manera más clara.

La idea fundamental consiste en captar, acumular o comprimir las magnitudes del proceso de manera continua, así como representar a petición del operador o a ciertos intervalos de tiempo, en -

pantallas o en impresos, dichas magnitudes.

De esta manera se tiene un manejo fácil de las unidades de mando a través de interruptores de presión, con la posibilidad de la solicitud de las variables o magnitudes de proceso, que interesan sólo momentáneamente, además de la acumulación cronológica de todos los acontecimientos del proceso pudiendo presentarlos en pantallas en cualquier momento, así como también el curso de los mismos con el fin de poder hacer un análisis orientado del motivo de las averías.

Otras funciones importantes son: el acopio de las variables de proceso para informes y balances, presentación de los valores de composición de crudo, resultados de proporcionamiento y control de pesadoras de materia prima; la operación y funcionamiento del sistema integrado abarca además los problemas principales siguientes:

- "Vigilancia" del proceso y "control" del mismo.
- Representación de las tendencias (representación gráfica de magnitudes en función del tiempo), de histogramas (representación de magnitudes de medición en función de su frecuencia) y de las correlaciones.
- Representación en forma de imágenes de los diagramas de proceso (imágenes principales y secundarias o detalles).

Estructuración del sistema:

La clasificación de todas las informaciones del proceso condujo al establecimiento de "campos" en el sistema de control de proceso, a saber:

- El campo del diálogo
- El campo principal
- El campo de documentación
- El campo de aparatos.

El sistema debe realizarse según estudios antropotécnicos, de forma tal que: se puedan observar todos los aparatos bien, sin sobrecargar la aptitud de adaptación del ojo humano; se puedan alcanzar cómodamente todos los elementos de manejo; se eliminen factores disturbantes como ruidos e iluminaciones inadecuados; etc.

El campo del diálogo:

Los dispositivos en el campo del diálogo o conversacional: - aparatos de pantalla y el conjunto de interruptores, hacen posible que el operador tome todas las decisiones que sean necesarias para el funcionamiento normal, para el arranque y el paro de ciertos - equipos o grupos de maquinaria de la instalación, y para la eliminación de errores en la explotación de la cantera.

Esto quiere decir que el operador recibe en el momento preciso las informaciones en las pantallas e impresos, y que puede ordenar siempre, que se tomen las medidas necesarias para subsanar cualquier perturbación o tomar la acción correctiva directamente desde el puesto de mando principal. Por lo tanto el volumen de trabajo - en el campo conversacional consistirá en un diálogo rápido y la representación clara de:

- Los partes de turno, diarios y mensuales.
- Los esquemas de la instalación y de las máquinas.

- Las condiciones de arranque y tabulación de variables.
- Composición de harina cruda y proporciones
- Los histogramas y las tendencias.

Se han eliminado los tiempos de espera largos para las entradas y salidas debidos a errores de codificación y búsqueda de claves y signos en listas, por medio de la utilización de un grupo de teclas especiales para el campo del diálogo, en donde se señala de manera muy simple la función, indicando el tipo de información que se requiere y respecto a qué equipo.

El personal puede hacer intervenciones con este sistema mediante el sistema electrónico de teclas, que se bloquean por el sistema de programación de forma tal que se eliminan de antemano los posibles errores.

Los interruptores de presión están conectados directamente con la computadora de proceso, es decir que no hay funciones que no pasen por la computadora. Los aparatos de pantalla son igualmente gobernados por la computadora. No existe relación de funciones entre las diversas teclas de información, porque todas las entradas y salidas son llevadas a cabo por la computadora. Aquellas entradas que puedan modificar las funciones del programa, pueden ser realizadas mediante los pulsadores correspondientes por un grupo de personas autorizadas mediante el uso de llaves especiales. En este caso se sobeentiende que hacen falta varias entradas para provocar tales modificaciones.

Una función de las pantallas antes mencionadas consiste en la representación gráfica de los desarrollos reales de el proceso,

de detalles de cierta parte de la instalación o la representación del conjunto completo. Para estas formas de representación del conjunto completo, se montó la siguiente organización, con el fin de aprovechar mejor la superficie de la pantalla.

En la mitad superior de la pantalla se representan los esquemas de las instalaciones con:

- Título, parte de la instalación o subconjunto.
- Indicación del desarrollo del proceso con todos los conjuntos principales en forma de símbolos.
- Indicación de funcionamiento o avería de los accionamientos con señales especiales.
- Indicación de los valores de las magnitudes principales de medición y claves alfanuméricas de algunas otras magnitudes de medición
- Indicación del nivel de llenado de las tolvas y silos.
- Composición, standards o módulos del material en silos de homogeneización.
- Mezcla de textos y señales especiales.

En la mitad inferior de la pantalla se presentan en forma simultánea las gráficas de tendencias e histogramas de las variables correspondientes de los esquemas más importantes:

- Título,
- Ordenadas, escala de medida, con límites de alarma y de peligro.
- Abscisas, escala de tiempo con indicación de horas y minutos, de pendiente de si se solicita una representación de las últimas tres horas, 32 horas o de los últimos 32 días.

-



- Adicionalmente se incluyen en la imagen los valores medios y las desviaciones standard.

La solicitud de las funciones de las pantallas se realiza me diante el campo del diálogo.

Tratándose de instalaciones grandes de fabricación, el opera dor puede ser asistido por más personas, que trabajan en el campo principal y/o en el campo de documentación.

Campo principal:

El campo principal incluye todos los dispositivos de mando y aviso, los reguladores de control y/o los aparatos de mando de estos reguladores, tableros de aviso en caso de peligro, y aquellos aparatos indicadores y registradores elegidos según puntos de vista con criterio correcto, que son necesarios para mantener el desa rrollo de la producción en caso de no funcionar la computadora. -- Las diversas partes de la instalación se arrancan y paran por medio de interruptores de secuencia en el campo principal. El acuse de - recibo de las líneas de accionamiento se observa en las lámparas - piloto dentro de los interruptores.

Campo de documentación:

Estos sistemas impresores y en ocasiones instalaciones de co piado ( Hard - Copi ) imprimen lo representado en las pantallas de imagen. Estos aparatos pueden quedar colocados en la parte del es- critorio de control, ya que nos requiere un acceso continuo hacia estos. En estas terminales aparecen los informes de balance o las copias al final del turno, los informes intermedios y las copias -

pueden solicitarse rápidamente en cualquier momento con el sistema de interruptores de diálogo.

Campo de aparatos:

Como ya se dijo antes, se encuentran en el campo principal - todos aquellos elementos indicadores, registradores, de control y de mando, que permiten realizar el gobierno, la regulación y el control del proceso de producción, aún en el caso de fallar la computadora.

Todos los demás elementos, tales como registradores múltiples, se alojan en un campo adicional de aparatos. Entre estos aparatos-figuran principalmente:

- Elementos de alimentación de energía de la red.
- Elementos de protección de las líneas y de los aparatos.
- Relevadores auxiliares y de mando.
- Tarjetas electrónicas con circuitos integrados para alarma y señalización.

Configuración de la computadora de proceso;

La estructuración standard de un sistema de control de proceso puede emplear los dispositivos siguientes:

- Computadora de proceso con memoria interna de 32K
- Memoria externa (de disco magnético) de 5 millones de palabras.
- Dos pantallas de imagen gráfica.
- Dos impresores de protocolo
- Un aparato de copiado para las indicaciones de las pantallas.
- Entradas análogas y digitales, y salidas digitales adaptadas al proceso.

- Un campo conversacional para el diálogo con el operador.

Sin embargo, tratándose de instalaciones grandes de producción pueden tenerse ampliaciones, tales como:

- Memoria interna 64K
- Memoria externa de 10 millones de palabras
- Ocho impresores de protocolo, ocho pantallas de imagen y ocho aparatos de copiado.
- Cuatro campos de interruptores para el diálogo, etc.

Sistema y estructura del programa:

Las funciones del programa total de control de proceso quedan clasificadas en dos: "en línea" y "fuera de línea" (circuito cerrado y circuito abierto respectivamente).

Como medio auxiliar para programar, se dispone de un gran número de pequeños programas y de sistemas de programas que pueden ser dependientes unos de otros o independientes ( en línea y fuera de línea), y que son utilizados para cargar el banco central de datos. Entre ellos figuran especialmente:

- Traductores.
- Programa para combinar los programas de máquinas, que operan independientemente entre sí.
- Un programa para cargar los programas combinados en la memoria, para cargar también los parámetros y tablas de texto para los programas en línea.
- Un sistema de programas de diagnóstico para comprobar aparatos y simular procesos.

Gracias a esta organización se pueden hacer entrar a la computadora de una manera separada todos los programas ( en línea y -

fuera de línea), los textos de información, los de protocolo, las coordenadas de las imágenes en las pantallas, los parámetros para programas de regulación, las curvas de calibración y los parámetros para la comprobación de los valores límite. Con esta organización pueden realizarse en cada momento modificaciones de texto, variaciones de imagen y cambios de los parámetros en el régimen en línea, sin perturbar el desarrollo del proceso.

Para la programación de los diagramas de proceso y de las máquinas, se dibuja sobre papel milimetrado, se rellenan los impresos de datos para los textos con signos especiales, coordenadas, magnitudes de medición, etc.; se hace la correspondiente perforación de tarjetas y se carga la computadora en el banco central de datos junto con los programas fuera de línea correspondientes. Esta carga también puede hacerse durante el desarrollo del proceso, sin perturbar el desarrollo del mismo, ni de la computadora.

Mediante el funcionamiento en línea cualquier avería del sistema o de la instalación es analizada a solicitud, por medio del campo de diálogo. Se inicia el programa de señales, éste solicita del banco de datos las coordenadas y señales especiales correspondientes y une a éstas mediante líneas y curvas en las pantallas. Los programas de captación de datos reúnen y preparan las magnitudes de medición y los valores digitales deseados, para ser presentados en la imagen como valores momentáneos.

La velocidad de la computadora y de las pantallas de imagen permiten la representación de un esquema de la instalación con todas sus indicaciones en un espacio de tiempo de un par de segundos a cuatro segundos.

BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- BANG P., "F. L. SMIDTH & CO. A/S", Automatic raw materials proportioning - Principles and experiences- IEEE Cement Industry Technical Conference, Nebraska, U.S.A., Mayo (1977)
- EDWARDS D. & E. WHITE, "INTERAUTOMATION LTD. ", Essentials of computer raw mix control systems, IEEE Cement Industry Technical Conference, Nebraska, U.S.A. Mayo (1977)
- HÖNING H. & J. ENNIGERLOH, Regulación de la mezcla en la fabricación del cemento por medio de un calculador de proceso, Zement-Kalk-Gips, Año 25, No. 4 (1972)
- JENKINS R. & J. L. DE VRIES, Practical X-ray spectrometry, Second edition, Phillips Technical Library, Macmillan press Ltd., London, Great Britain. 1972
- KREYSZIG E., Introductory mathematical statistics -Principles and methods- , Primera edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. 1970
- LABAHN O. & W. A. KAMINSKY, Prontuario del cemento, cuarta edición, Editores técnicos asociados, S.A. Barcelona, España-1970
- LANEY J. III, "LONE STAR INDUSTRIES INC.", Process control philosophies used to prepare a uniform klin feed at "Citadel's Roanoke Plant", IEEE Cement Industry Technical Conference, Nebraska, U.S.A., Mayo (1977)
- LENHART N. & O. ENNIGERLOH, Evolución del concepto en el proyecto de nuevas fábricas de cemento, Zement-Kalk - Gips, Año 24, No. 9, (1971)

- MAIER P., Automatic samplers, Aufbereitungs-Technik 6, 12, (1965)
- NEUBECKUM M. H., Toma y preparación de muestras de materiales de grano fino y grueso, Aufbereitungs-Technik 13, 11 (1972)
- PERRY J. (EDITOR), Chemical Engineers' Handbook, Tercera Edición, - Mc. Graw Hill Book Company Inc., New York U.S.A., 1950
- PETERS M.S. & K.D. TIMERHAUS, Plant design economics for Chemical-engineers, Segunda edición, Mc. Graw Hill Kogakusha Ltd., Tokio, Japón, 1968
- TEUTEMBERG J. & L. BECKUM, Automatización de proceso de una fábrica - de cemento en Argentina, Zement-Kalk-Gips 24,4, (1971)
- TSATSOS A.A. & G.K. PARISSAKIS, General Cement Company's 4,000 MT/Day cement plant at Volos, Greece and its process machinery, IEEE Cement Industry Technical Conference, Nebraska, U.S.A., Mayo 1977