

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**ECONOMIA EN LA FABRICACION DE CEMENTO,  
MEDIANTE EL EMPLEO DE RAYOS X PARA EL CON-  
TROL DE CRUDO EN MOLIENDA Y CALCINACION**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**FRANCISCO JAVIER SANCHEZ MARTINEZ**

**1973**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

(176)

Cada página de este trabajo va acompañada del gran cariño y agradecimiento eterno que siento por:

Mi Padre, Sr. José G. Sánchez Olvera y mi Madre, Sra. María U. Martínez de Sánchez, por la abnegación que tuvieron para conmigo.

Mi Esposa, Sra. Cenia A. Jiménez de Sánchez, - por el impulso y apoyo que con amor siempre me brinda.

Cada uno de mis Maestros, de mis Compañeros y de mis Amigos, que con sus enseñanzas y consejos contribuyeron para mi formación profesional.

**Jurado asignado originalmente**

**Presidente:** Prof. Manuel Dondé y Gorozpe  
**Vocal:** Prof. Liberto de Pablo Galán  
**Secretario:** Prof. Alberto Obregón Pérez  
**1er. Suplente:** Prof. Mario Ramírez y Otero  
**2do. Suplente:** Prof. Jorge Martínez Montes

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Fábrica de Cemento "La Tolteca" .**

**Sustentante:** Francisco Javier Sánchez Martínez

**Asesor del Tema:** Ing. Quím. Manuel Dondé Gorozpe.

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

El cemento portland es uno de los productos que más consume el hombre en la época moderna, y siendo México-- uno de los países que poseen grandes zonas con materias primas básicas para su elaboración y el cual cuenta en la actualidad con un número considerable de fábricas de cemento, a las cuales, por lo atrevido de la ingeniería moderna les es indispensable hacer un cemento que cumpla con los requisitos que estas exigencias requirieron, por ello, se hace necesario que los adelantos que la humanidad logra sean aprovechables-- dentro de este campo industrial con el fin de obtener no solo un producto de mayor calidad sino con un costo menor de producción.

Uno de estos adelantos es la aplicación de la espectroscopia de Rayos X para el análisis de materia prima, material crudo, mezclas crudas, clinker y cemento.

La aplicación de esta técnica a la industria del cemento desde el punto de vista económico y de calidad del producto, resulta objeto de este estudio, con el fin de determinar hasta que punto llena las necesidades actuales que se tienen en este campo .

## I N D I C E .

CAPITULO	I	QUIMICA DEL CEMENTO.
CAPITULO	II	PROCESO PARA LA FABRICACION DEL CEMENTO.
CAPITULO	III	ESPECTROMETRO DE RAYOS X. a)- Teoría. b)- Descripción. c)- Operación.
CAPITULO	IV	PRUEBAS EXPERIMENTALES Y EXACTITUD DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X.
CAPITULO	V	MOLIENDA. a)- Generalidades. b)- Dosificación. c)- Cálculos económicos.
CAPITULO	VI	CALCINACION. a)-Generalidades. b)-Balances térmicos. c)-Cálculos económicos.
CAPITULO	VII	CONCLUSIONES.
CAPITULO	VIII	BIBLIOGRAFIA.

**CAPITULO I**

**LA QUIMICA DEL CEMENTO PORTLAND.**

## CAPITULO I

### QUIMICA DEL CEMENTO.

Las reacciones Químicas que se llevan a efecto en el proceso de fabricación del cemento Portland se encuentran en la calcinación del crudo, puesto que el resto del proceso solo se reduce a una molienda fina, tanto de materias primas para la formación del crudo como de clinker y yeso para hacer el cemento. Otra serie de reacciones importantes también tienen efecto al llevarse a cabo la hidratación del cemento que junto con la grava y la arena van a formar el concreto.

Las características específicas que tenga el cemento dependerán de la cantidad de componentes básicos de que vaya formado y éstos dependerán a su vez de la composición que se tenga en el crudo respectivo, por esto para tener un cemento que llene los requisitos de las normas de calidad hace falta tener que cumplir varias relaciones específicas, lo cual solo se podrá hacer contando con materias primas homogéneas y cuantificadas correctamente.



cuenta, como principales, los siguientes factores:

- 1.- Evitar el uso de arena gruesa con trazas de -  
compuestos de plomo, zinc, exceso de magnesio,  
óxidos de sodio y potasio, sulfuros, sulfatos  
y fosfatos.
- 2.- El contenido de carbonato de calcio en la ca-  
liza no debe ser menor de 75.0 % .
- 3.- Si la piedra caliza de que se dispone no lle-  
na estos requisitos, habrá que enriquecerla -  
agregando piedra caliza pura.
- 4.- El material seleccionado debe ser de bajo con-  
tenido de óxido férrico, de tal manera que no  
exceda el 6.0 % en el clinker.
- 5.- Todos los componentes, ya formada la mezcla -  
cruda deben cumplir con las relaciones especi-  
ficas.

#### PROPORCIÓN Y CALCULO DEL CRUDO PARA UN CEMENTO - PORTLAND.

Las relaciones siguientes dan la base de la compo-  
sición del crudo para obtener un buen clinker para cemento -  
portland:

a)- Modulo Hidraulico (Michaelis).

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

(Normalmente 2.0)

b)- Modulo de silicatos (Rühl)

$$\frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.2 \text{ a } 4.0$$

(promedio de 2.4 a 2.7)

c)- Modulo Aluminoso ó Modulo Férrico.

$$\frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0 \text{ a } 4.0$$

(promedio de 1.5 a 2.5)

Es de suma importancia mantener el factor de 2.0- en el modulo hidraulico, pues si se rebasa, se tiene en el cemento fraguado fuertes expansiones o variaciones en el volumen y si se tiene un modulo hidraulico menor a la guía, se tendrá un reblandecimiento y disgregación en el cemento fraguado, teniéndose en ambos casos un cemento de mala calidad.

El patrón o estandard de cal, es también un factor muy importante, pues es la medida del contenido efectivo de cal en el clinker.

$$K = \frac{100 (\% \text{CaO})}{2.8 (\% \text{SiO}_2) + 1.1 (\% \text{Al}_2\text{O}_3) + 0.7 (\% \text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

El contenido efectivo de cal para los cementos Portland es de 95 y para los supercementos el standard es --

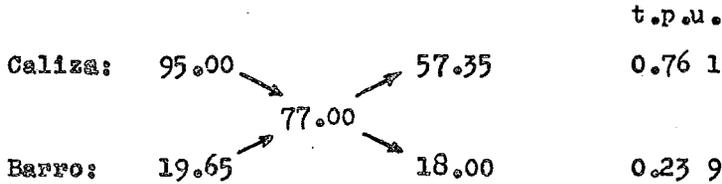
mayor que 95.

Para el cálculo del crudo se parte del análisis de la piedra caliza y de la pizarra; en este caso son los análisis promedio de la caliza y barro disponibles en la fábrica en que se hizo el presente trabajo:

	Piedra caliza En por ciento.	Barro En por ciento
SiO <sub>2</sub>	5.4	50.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	3.9
CaO	53.2	11.0
MgO	0.5	3.0
P.I.	39.5	15.9
	99.9	98.7
CaCO <sub>3</sub>	95.0	19.65

El por ciento de CaCO<sub>3</sub> con que se trabaja normalmente el crudo es de 77.0, pues se ha observado en forma práctica que con ese por ciento se tiene la máxima eficiencia en la calcinación, por lo que el crudo a obtener deberá ser de 77.0 % de CaCO<sub>3</sub>. Se emplea la "cruz calculadora", poniendo en el extremo de la izquierda los porcientos de CaCO<sub>3</sub> tanto de la caliza como del barro y en el centro hacia la dere-

oba el por ciento de  $\text{CaCO}_3$  deseado en el crudo. Se sacan di-  
 ferencias en forma cruzada, correspondiendo respectivamente  
 dicha diferencia a la cantidad de caliza y de barro necesi-  
 ria; obteniendose a continuación en tanto por uno respectivo.



Cada uno de los oxidos y la pérdida por calcina-  
 ción de la caliza y del barro se multiplican por el t.p.u. -  
 respectivo, y se suman los oxidos correspondientes, obtenien-  
 dose de esta forma la composición teorica que tendría el cru-  
 do resultante.

	<u>Caliza</u> <u>x 0.761</u>	<u>Barro</u> <u>x 0.239</u>	<u>Composición</u> <u>del crudo</u>
$\text{SiO}_2$	4.11 %	12.16 %	16.27 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.46	3.35	3.81
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.53	0.93	1.46
CaO	40.50	2.63	43.13
MgO	0.38	0.72	1.20
P.I.	30.10	3.80	33.900
			<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 99.77 %

A partir de la composición teorica del crudo se -  
 determinan los valores de los diferentes modulos con el fin  
 de ver si se suplen. En caso de no ser así, se hace nece-

sario una corrección por medio de la adición de una tercera-materia, la cual puede ser escoria o arena silica, según el-caso.

$$\text{Modulo Hidraulico} = \frac{43.13}{16.27 + 3.81 + 1.46} = 2.0$$

$$\text{Modulo de Silicatos} = \frac{16.27}{3.81 + 1.46} = 3.09$$

$$\text{Modulo Aluminoso} = \frac{3.81}{1.46} = 2.60$$

Para determinar la composición que tendrá el clin-ker teorico que se formará con este crudo, se determina el-Romix Factor por medio de la pérdida por ignición del crudo.

$$\text{R. F.} = \frac{99.77}{99.77 - 33.90} = 1.515$$

Cada uno de los oxidos del crudo se multiplica por el romix factor, obteniéndose de esta forma la composición-del clinker por lo que respecta a sus óxidos.

	composición teorica del clinker en porciento
SiO <sub>2</sub>	24.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.21
CaO	65.50
MgO	1.82
	99.91

El standard de cal será por lo tanto de:

$$K = \frac{100 (65.50)}{2.8(24.61) + 1.1(5.77) + 0.7(2.21)} = 90.0$$

Teniéndose por lo tanto un clinker que cae dentro de las normas para cemento portland.

#### CLINKER. ✓

Una vez que está el crudo dentro de las guías establecidas y perfectamente homogeneizado, pasa al proceso de calcinación, el cual se lleva a efecto en los hornos, los cuales pueden ser de diferentes tipos pero sin embargo el efecto producido es el mismo y el cual de una manera general se describe en la forma siguiente: Las temperaturas de calentamiento se van desarrollando en la zona que se encuentra en la parte inferior del horno, en la parte superior la temperatura es más baja. Las temperaturas máximas son de 1400 a 1500 °C.

Como la mezcla cruda se alimenta en la parte superior del horno, primero se evapora el agua, asimismo, se quemaa la materia orgánica y los carbonatos pierden CO<sub>2</sub>. Una porción de los sulfatos también se descomponen liberando SO<sub>3</sub> y los cloruros y las sales alcalinas se volatilizan parcialmente.



Conforme avanza el crudo por el horno y con el aumento de la temperatura se empiezan a fundir las sales de aluminio y de fierro, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reacciona con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y con el  $\text{CaO}$  para formar el  $\text{C}_4\text{AF}$ . El resto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que en la formación de  $\text{C}_4\text{AF}$  no entró, reacciona con el  $\text{CaO}$  para formar  $\text{C}_5\text{A}_3$ , y como sigue su avance del material a travez del horno con un aumento constante de temperatura, el  $\text{CaO}$  restante de las combinaciones anteriores entra en combinación con el  $\text{SiO}_2$ , primero se tiene la formación de  $\text{C}_2\text{S}$  y como continúa la calcinación, el  $\text{C}_2\text{S}$  reacciona con la cantidad de  $\text{CaO}$  restante de las reacciones anteriores para formar  $\text{C}_3\text{S}$ ; a estas alturas el  $\text{C}_5\text{A}_3$  estará completamente fundido y se tendrá la formación completa del compuesto  $\text{C}_3\text{A}$ .

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hace una acción de fundente, facilitando la formación de los compuestos.

A temperaturas cercanas a los  $1450^\circ\text{C}$  todo el  $\text{C}_3\text{A}$  se disuelve en la fusión y el  $\text{CaO}$  se combina más fácilmente con el  $\text{C}_2\text{S}$  aumentando rápidamente la cantidad de  $\text{C}_3\text{S}$ .

En los procesos comerciales de Fabricación de Cemento portland siempre queda un pequeño remanente de  $\text{CaO}$  que no se combina, denominándose "cal libre". El  $\text{MgO}$  esencialmente no se combina.



El silicato dicálcico ó Belita puede existir en -  
cuatro formas a diferentes temperaturas:

C <sub>2</sub> S	Alfa	-----	1430 - 2130°C
C <sub>2</sub> S	Alfa prima	-----	675 - 1470°C
C <sub>2</sub> S	Beta	-----	Menos de 675°C
C <sub>2</sub> S	Gama	-----	Menos de 820°C

La forma gama no tiene propiedades hidraulicas; -  
el paso de la forma beta a gama se efectúa con un aumento de  
volúmen que provoca la ruptura de los cristales. Al silica-  
to dicálcico se le atribuyen las resistencias del concreto a  
largas edades.

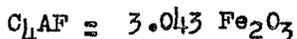
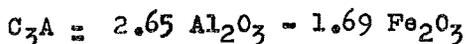
Del aluminato tricálcico se tiene una cristalogra-  
fía variable de acuerdo con la rapidez de enfriamiento del -  
clinker.

Para calcular la composición del clinker con res-  
pecto a sus componentes potenciales, a partir de los datos -  
de porcentaje de los óxidos de sílice, calcio, fierro y alu-  
minio obtenidos por análisis, Bogue da las fórmulas siguien-  
tes:

$$C_3S = 4.07 (CaO_t - CaO_1) - 7.60 SiO_2 - 6.72 Al_2O_3 -$$

$$- 1.43 Fe_2O_3$$

$$C_2S = 2.87 SiO_2 - 0.754 C_3S$$



Sin embargo existen varios factores que hacen variar los valores obtenidos, como son:

a)- Cuando el clinker es enfriado tan rapidamen-  
te que el líquido pasa a materia vitrificada.

b)- Cuando el líquido cristaliza independiente-  
mente de la materia sólida.

c)- Cuando el aluminoferrito tetradécico que es  
de la serie de la solución  $C_6A_2F-C_2F$ , varía a  $C_6AF_2$ , modifi-  
cando la cantidad de aluminio disponible.

d)- Cuando el trióxido de azufre existente en el  
clinker no es suficiente para formar los sulfatos correspon-  
dientes con los óxidos de potasio y sodio y el exceso tiende  
a formar compuestos del tipo  $KC_{23}S_{12}$  y  $NaC_8A_3$ .

#### ENFRIAMIENTO DEL CLINKER.

Se ha encontrado que un clinker enfriado lenta -  
mente es más duro de moler y su resistencia a largas edades-  
aumenta, además de poseer un color diferente (grisáceo ó ma-  
rrón oscuro), encontrándose el silicato dicálcico en forma-  
gama, mientras que en el clinker enfriado rápidamente se en-  
cuentra en forma beta, inversión debida a substancia vitrifi-  
cada.

Con un enfriamiento lento se forma oxido de magnesio en forma cristalina ó periclusa que se hidrata rapidamente produciendo expansión en el concreto; en el enfriado - rapidamente no lo produce si no se encuentra el oxido de magnesio en una concentración mayor de 5 % .

En general puede afirmarse que un clinker enfriado rapidamente produce un clinker de mejor calidad.

#### CEMENTO .

El cemento Portland se define como un producto -- que se obtiene de la pulverización fina del clinker con la -- adición de una cantidad específica de yeso.

#### FRAGUADO DEL CEMENTO .

Las principales propiedades que sobre el cemento- requiere el consumidor se reducen a dos: resistencia y estabilidad dimensional en el producto formado (concreto), por lo - que el fraguado del cemento es importante.

Es necesario aclarar que el cemento en si no es - un material cementante: los productos de su hidratación son - los que tienen la acción cementante.

Cuando se mezcla el cemento portland con una cantidad de agua igual aproximadamente a la mitad de su propio -

peso, se obtiene una mezcla plástica, de apariencia lodosa, - que recibe el nombre de pasta de cemento. En el transcurso de unas cuantas horas esta pasta fragua. Se dice que ha ocurrido el "fraguado inicial" cuando una aguja de peso determinado que se deja caer sobre la pasta no penetra completamente. El fraguado final se alcanza cuando la aguja no penetra en lo absoluto dentro de la pasta.

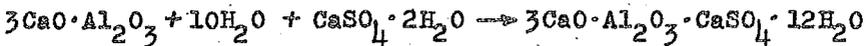
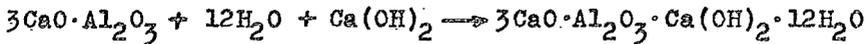
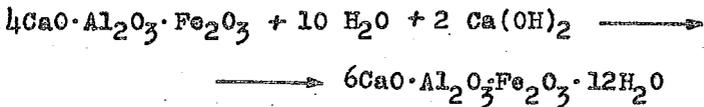
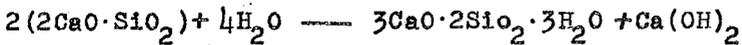
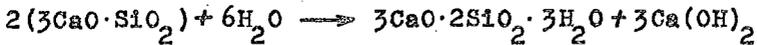
El fraguado de la pasta de cemento no representa - ni el principio ni el final del proceso de endurecimiento, - implicando solo variar reacciones químicas simultáneas y --- complejas.

El cemento portland empieza a reaccionar con el - agua inmediatamente que entran en contacto, y los resultados de esta reacción se manifiestan en un aumento inmediato de - la viscosidad de la pasta. Conforme progresa el proceso de - hidratación, desaparecen los compuestos que en forma colectiva constituyen el cemento y son reemplazados por los productos que resultan de su hidratación. Después del fruaguado - final, continúa el proceso de endurecimiento durante varios - meses e inclusive durante años enteros.

Las Características más importantes a las cuales - se centra el estudio del fraguado del cemento son: Los ---- cambios en la materia, los cambios de energía y la velocidad

de reacción. ✓

La transformación que sufren los componentes del cemento cuando se le agrega agua, está resumida por las reacciones siguientes:



Los dos silicatos de calce (C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S), que constituyen aproximadamente el 75 % del cemento portland, en peso, reaccionan con el agua para formar dos nuevos compuestos: hidróxido de calcio y un silicato de calcio hidratado que se conoce con el nombre de gel tobermorita. El hidróxido de calcio constituye aproximadamente el 25 % en peso de un cemento totalmente hidratado y el gel de tobermorita constituye aproximadamente el 50 %.

Cada uno de los compuestos obtenidos de la hidratación del cemento desempeña un papel importante en la vida del concreto, aunque sus papeles son diferentes.

El más importante es el gel de Tobermorita, el cual constituye el principal compuesto cementante. Las propiedades que vaya a tener el cemento (fraguado, endurecimiento, resistencia, estabilidad dimensional, etc.) dependerán principalmente de la cantidad de Gel de Tobermorita que vaya a tener.

El área de la superficie de un gramo de gel de Tobermorita es aproximadamente de 3 millones de centímetros-cuadrados, de ahí que a este compuesto se le llame gel.

La enorme área de la superficie del gel ocasiona grandes fuerzas superficiales, haciendo que las partículas de gel de tobermorita se adhieran unas a otras; también se adhieren a pequeños cristales en la pasta de cemento endurecida, a granos de arena y a partículas de agregado grueso, cementando todo el conjunto.

El nombre de Tobermorita indica que esta sustancia tiene una composición y una estructura cristalina que se meje la de un mineral natural llamado tobermorita. El mineral natural toma su nombre de Tobermory, en Escocia, donde fué descubierto.

El hidróxido de calcio ejerce una fuerza atractiva mayor por unidad de área que el gel de Tobermorita, pero es un material cementante pobre, porque un gramo de hidróxi-

do de calcio dividido lo más finamente posible, tiene alrededor de un décimo del área superficial de un gramo de gel tobermorita.

Para el estudio de los cambios de energía que tienen lugar cuando se hidrata el cemento portland, varios investigadores han medido los calores individuales de hidratación de los cuatro compuestos principales del cemento portland y también el calor liberado por cada compuesto cuando se encuentra presente en cementos sintéticos e industriales, encontrándose que la hidratación del cemento Portland es exotérmica. Los resultados de los estudios efectuados concuerdan muy bien para tres de los cuatro compuestos e indican un calor liberado de aproximadamente 60 a 120 calorías por gramo de material. El cuarto compuesto, aluminato tricálcico, libera aproximadamente 200 calorías por gramo cuando es parte de una mezcla de cemento portland. En este caso, el aluminato tricálcico reacciona no solamente con el agua, sino también con el yeso, y esta reacción libera más energía que la hidratación simple.

Los cementos Portland han sido clasificados en tipos básicos por la Dirección General de Normas de la Secretaría de Industria y Comercio.

Dentro de cada tipo existe una variación en compo

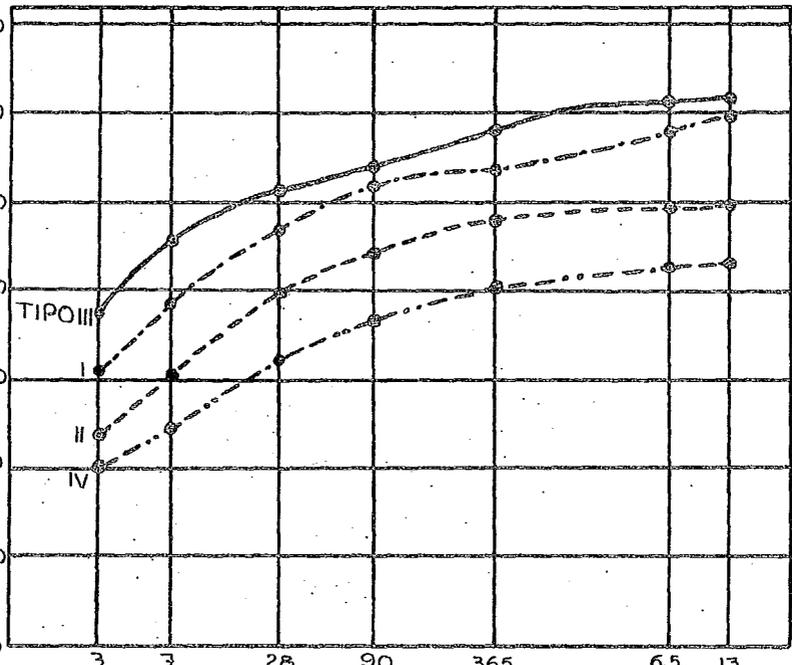
sición, y los diferentes tipos identifican cementos con propiedades diferentes. Esta diferencia se nota claramente --- cuando se comparan sus calores promedios de Hidratación.

El diagrama 1-1 muestra los calores promedio de Hidratación.

En este diagrama las variaciones reflejan las diferentes propiedades de los cementos. El tipo III, por ejemplo, que libera calor rápidamente, proporciona una alta resistencia rápida; el tipo IV que libera calor lentamente, es apropiado para estructuras grandes en las cuales no se puede disipar fácilmente el calor.

El tipo I, el más común de los cementos Portland libera poco más de la mitad de su calor total de Hidratación en tres días. El tipo III, cemento de alta resistencia rápida, libera el 50 % de su calor en mucho menos de tres días. El cemento tipo II, de moderado calor, libera menos calor -- que los tipos I y III, y se requieren más de tres días para que libere la mitad de su calor. El cemento tipo IV es de menor calor, libera en tres días aproximadamente la mitad del calor que libera el cemento de alta resistencia rápida en el mismo lapso de tiempo y durante el periodo total de trece años libera solo aproximadamente el 75 % del calor que liberan los cementos tipo I y III.

CALOR PROMEDIO DE HIDRATACION (CALORIAS POR GRAMO)



TIEMPO DE HIDRATACION (DIAS O AÑOS)

DIAGRAMA 1 - 1

Las grandes variaciones en el calor total liberado y la velocidad de la liberación son obtenidas alterando las proporciones de los cuatro compuestos principales que constituyen el cemento portland.

En el diagrama 1-2 se muestra la Fracción Hidratada (en porciento) de estos compuestos en períodos que varían de unas cuantas horas a cien días.

Los cementos tipo I generalmente contienen aproximadamente 50 % de silicato tricálcico, el cual libera --- aproximadamente 120 calorías por gramo y aproximadamente 25 % de silicato dicálcico, el cual libera solamente 60 calorías por gramo y las libera mucho más despacio. Es evidente que al invertir estas proporciones se obtiene un cemento que libera menos calor total y lo libera más lentamente que el cemento tipo I.

Las proporciones de los componentes principales en los cinco tipos Básicos de cemento Portland en porcentajes promedio, son las siguientes:

El cemento tipo V es altamente resistente a la acción de los sulfatos.

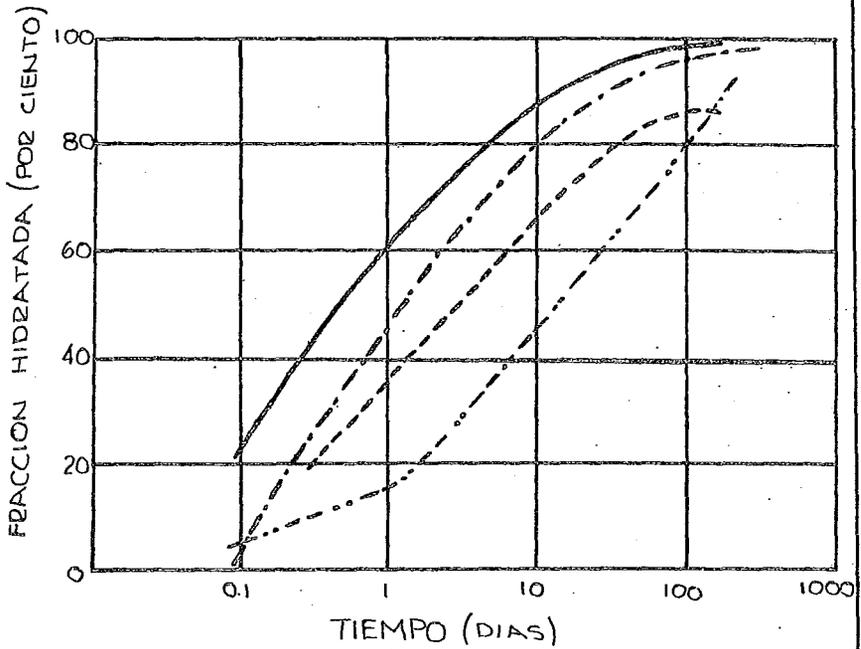


DIAGRAMA 1 - 2

	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
C <sub>3</sub> S	45	44	53	28	38
C <sub>2</sub> S	27	31	19	49	43
C <sub>4</sub> AF	8	13	9	12	9
C <sub>3</sub> A	11	5	11	4	4

Por lo que respecta a la velocidad de Reacción, se puede ver en el diagrama No. 2 que el C<sub>3</sub>A tiene la mayor velocidad de reacción con el agua, por lo cual el contenido de C<sub>3</sub>A en el cemento portland va a ser uno de los factores que influyen en la velocidad del fraguado.

El contenido de aluminato tricálcico en el cemento no puede aumentarse mucho, pues ocurriría un fraguado instantáneo cuando el polvo del cemento se mezclase con el agua, por eso el yeso se añade al molerse el clinker para que haga el papel de retardador para retrasar la hidratación del aluminato tricálcico en el cemento portland, formando monosulfoaluminato de calcio.

La composición, sin embargo no es lo único que tiene influencia en la velocidad de hidratación. La finura de la molienda, la cantidad de agua añadida y la temperatura en el momento del mezclado tienen también importantes efectos en la velocidad de la reacción.

CAPITULO II

PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO PORTLAND.

## CAPITULO II

### PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO PORTLAND

Los procesos para la fabricación de cemento Portland se definen basicamente como Proceso Seco, Proceso Semi húmedo y Proceso Húmedo.

El proceso a utilizar en las zonas adecuadas, de penderá de las características de la materia prima con que se cuente, de la abundancia de agua, costo de combustible y del tipo de maquinaria que se adquiriera según los datos anteriores.

La única ventaja del Proceso Húmedo con respecto al proceso seco es de que en el proceso Húmedo se tiene mayor facilidad de control químico de proporciones en la mezcla cruda y la facilidad de transporte. La desventaja es que se tiene un mayor consumo de combustible para la calcinación, pues hay que evaporar el agua que lleva la pasta cruda y la cual puede llegar hasta un 45 % si los materiales tienen características plásticas; mientras que en sistema Seco-

se usan precalentadores para aprovechar los gases de salida del horno para precalentar el crudo antes de entrar al horno para ser calcinado.

El Proceso Semihúmedo se diferencia del sistema-Seco unicamente en que la alimentación al Horno se hace pasando primero el material crudo (seco) a un granulador, en el cual por medio de una espesa de agua se forman nodulos de material crudo, siendo éstos los que se alimentan al horno.

En sí, los tres sistemas de proceso reducen a un patrón general de operación y el cual es el siguiente:

La extracción de la piedra caliza se realiza mediante tronadas a base de dinamita en los bancos de explotación, en donde piedras hasta de un metro de diámetro aproximadamente son trituradas hasta 20 centímetros mediante trituradoras de pilón, representando ésta la primer etapa. La segunda etapa ó sea, la reducción de la piedra de 20 centímetros a 3.5 centímetros se realiza también mediante trituradoras de campana.

Por medio de transporte adecuado se traslada la piedra caliza a la fábrica, en la cual se lleva a cabo la tercera reducción hasta un tamaño de 1.2 centímetros, tam--

bién con trituradoras de campana con ajuste más cerrado; -- aquí se tiene la piedra ya en su tamaño óptimo para ser alimentada a los molinos, es por eso que pasa ya directamente a los depósitos de almacenamiento y alimentación de molinos'.

Actualmente la fragmentación de la piedra en --- tres etapas se logra en una, mediante el empleo de trituradora de martillos tipo Hasemag.

El material arcilloso, ya sea pizarra o barro, - por ser mucho menos duro que la piedra caliza se extrae por medio de pequeñas tronadas.

En el caso de la pizarra, después de la tronada - pasa a una trituradora de martillos ó de campana con ajuste cerrado, quedando de tamaño justo para ser alimentada a los molinos, es por eso que pasa directamente a los depósitos - de los molinos'.

Por lo que respecta al barro, después de la tro- nada se pasa a una trituradora de martillos y por su peque- ña dureza se le convierte en pasta al adicionarle agua y so meterlo a la acción de un conjunto de rieles y cadenas, es- pecie de agitador que forma el molino lavador. La pasta de barro es bombeada a la planta y almacenada en mezcladores.

Por medio de básculas dosificadoras se alimentan

los molinos de crudo, los cuales en esta fábrica son cinco, - cuatro para la molienda de la piedra caliza y uno para dar - al barro la finura adecuada. El barro se alimenta al molino por medio de una bomba dosificadora.

La operación unitaria de molienda consiste en --- transformar la materia del estado granuloso a polvo ó pasta. La mayor parte de los molinos empleados en la fabricación de cemento son cilindros metálicos forrados interiormente con - placas de fierro. La molturación ó sea la fragmentación de - la materia se realiza aprovechando la energía potencial y ci nética de los cuerpos de molienda, los cuales son bolas de - acero cuyo diámetro varia de 19 a 101 mm.

Para el proceso Húmedo se usan molinos de circui- to abierto y con varios compartimentos separados por diafrag- mas con ranuras, teniendo en cada uno de los compartimentos - bala de diferente tamaño. (Diagrama No. 2-1). Para el sis- tema seco se usan molinos de circuito cerrado con 2 ó 3 ---- compartimentos y con descarga final (diagrama No. 2-2), ó - con descarga central (diagrama No. 2-3).

La pasta de caliza y Barro proveniente de los mo- linos se junta en una fosa y es bombeada a los tanques preli- minares en donde el laboratorio hace sus mezclas correspon - dientes y pasa la pasta a los tanques doctores para su mayor

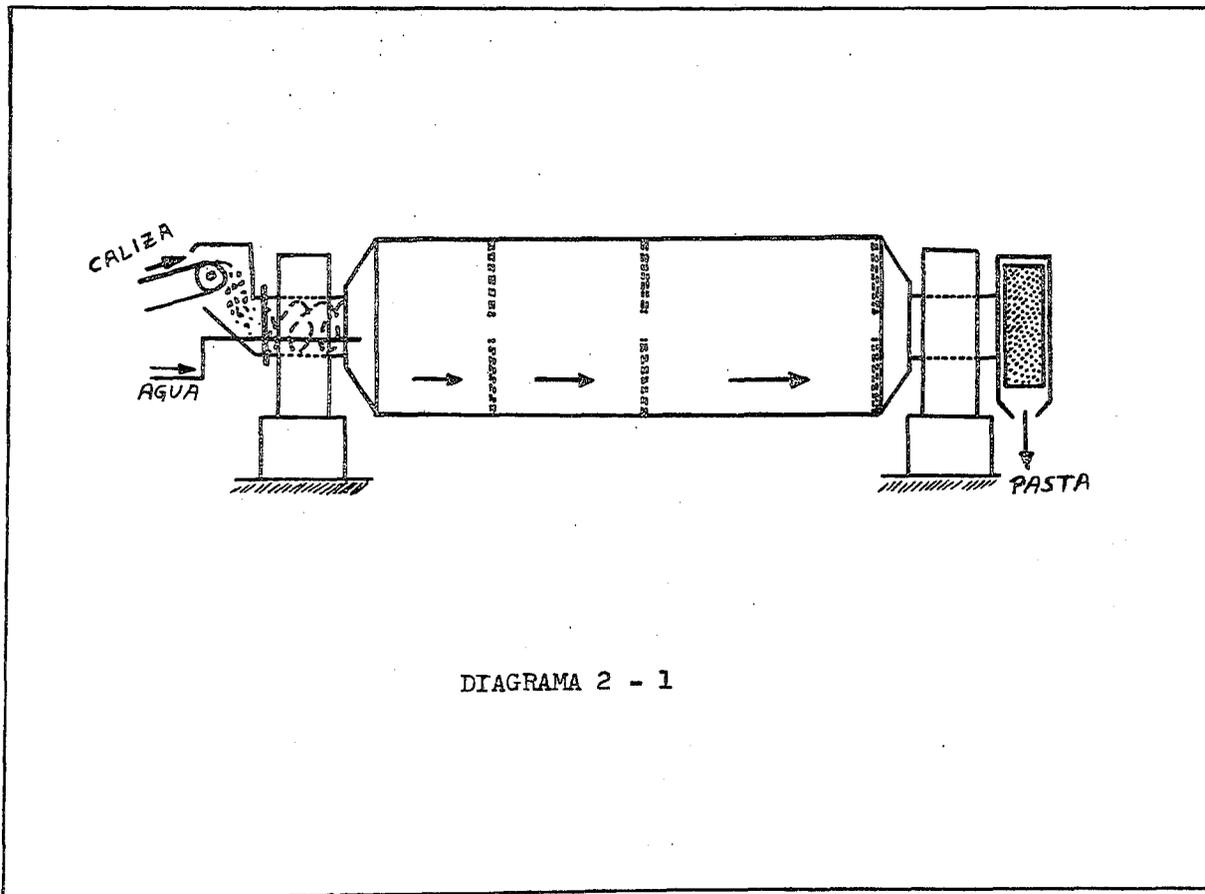


DIAGRAMA 2 - 1

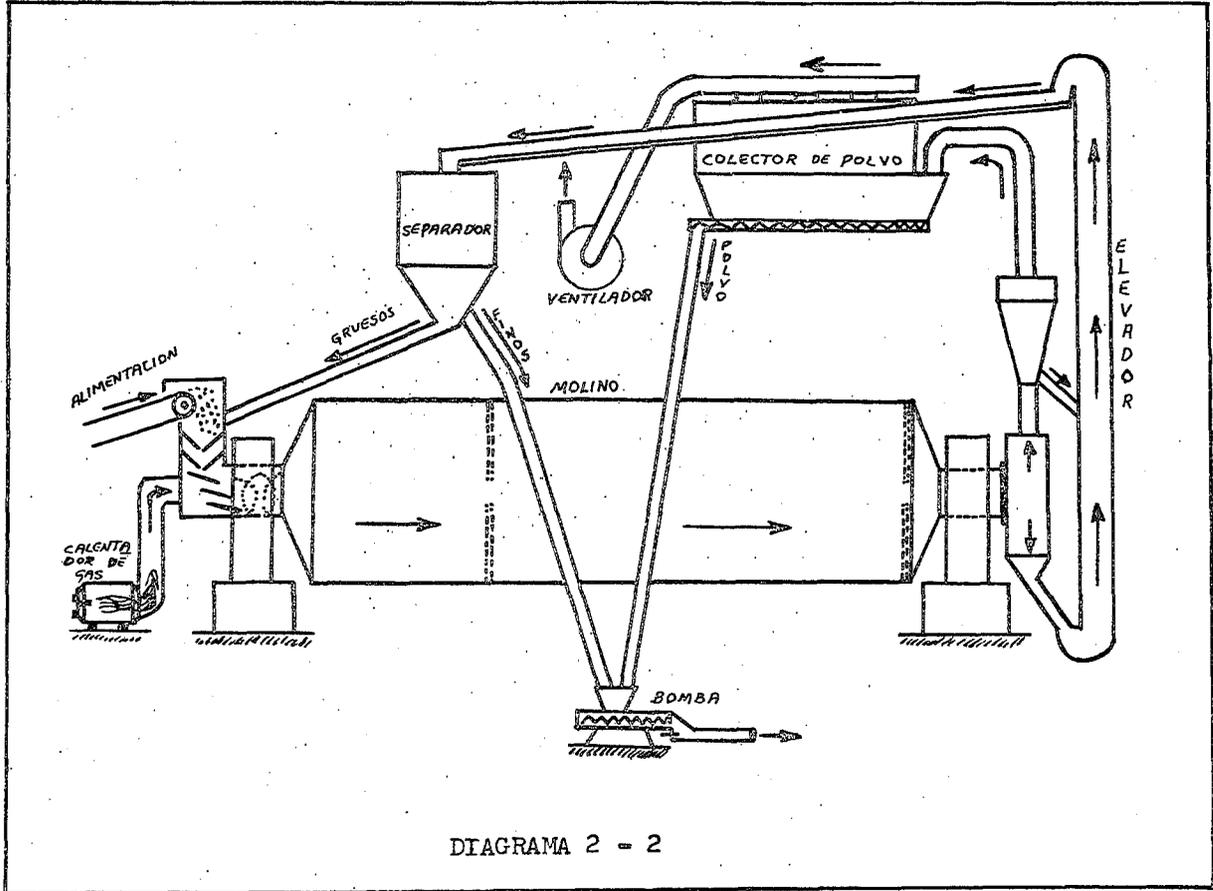


DIAGRAMA 2 - 2

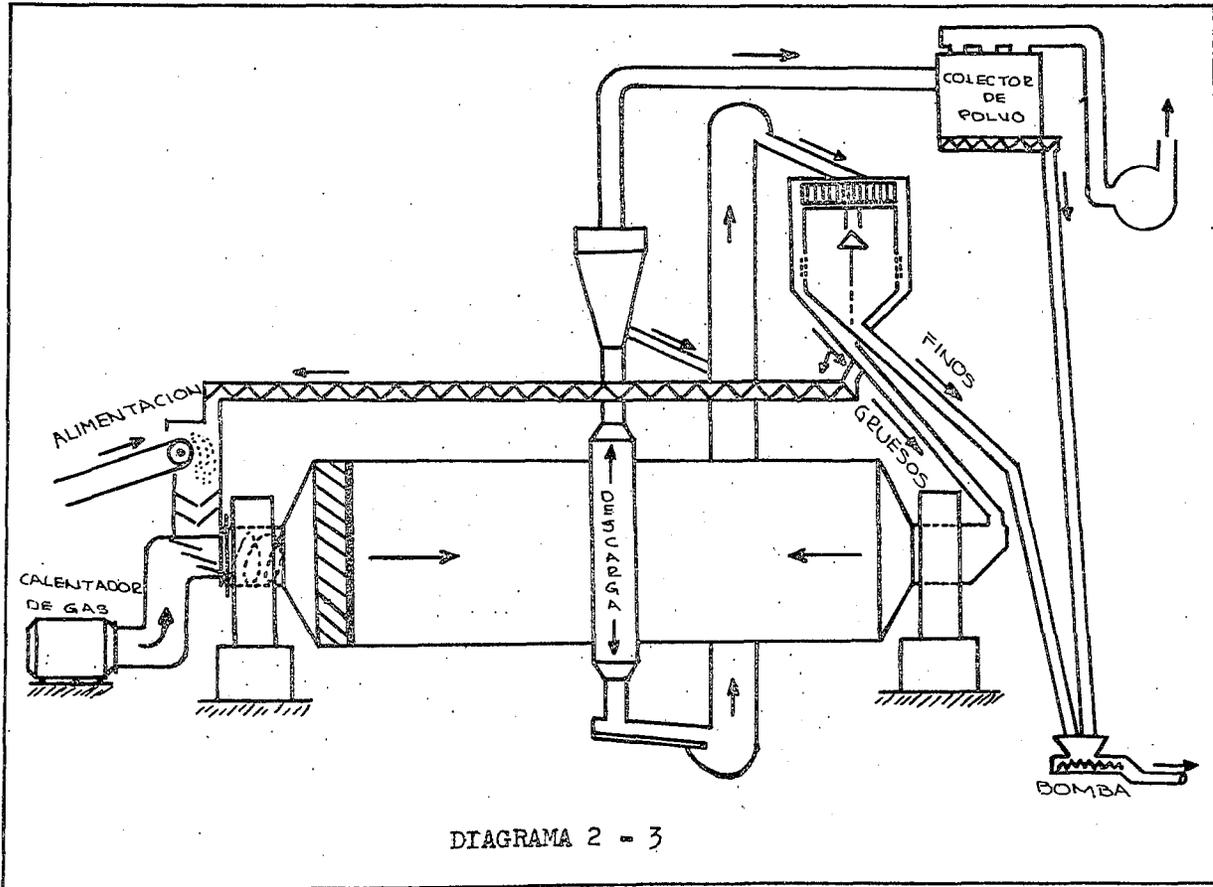


DIAGRAMA 2 - 3

homogeneización, de ahí se pasa a los mezcladores para su almacenamiento y agitación, teniéndose ya en estos la pasta -- dentro de la guía fijada y lista para ser enviada a los hornos.

En el caso del sistema seco, el crudo que se obtiene en los molinos es bombeado al silo de Homogeneización, obteniéndose en éste una minimización en las variaciones de carbonato de calcio que se hayan tenido en la molienda; del silo de homogeneización por medio de derrame por gravedad se pasa el crudo a los silos de almacenamiento y de los cuales se extrae el crudo para ser bombeado a los hornos.

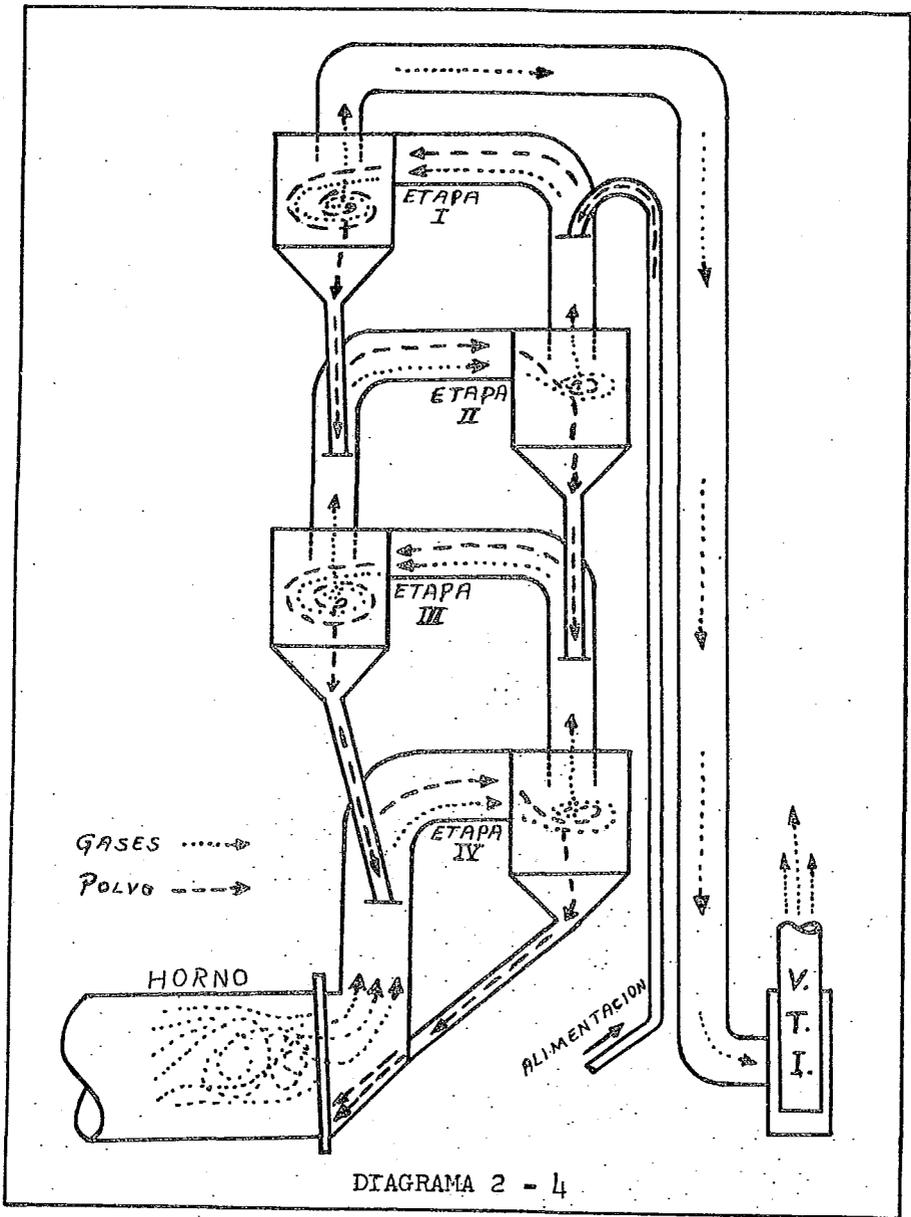
En el sistema húmedo la alimentación a hornos se hace por medio de válvulas dosificadoras, controlándose su abertura por medio de un diafragma movido por presión de --- aire y la cual es controlada desde el tablero centralizado de control. La pasta cruda que sobró de la alimentación al horno retorna por medio de tubos de derrama a la fosa de --- bombeo, para ser nuevamente bombeada, continuando así en el circuito de alimentación.

El sistema seco resulta mucho más práctico para la alimentación de los hornos, pues el crudo es extraído de los silos por medio de deslizadores, controlándose la cantidad extraída por medio de válvulas moduladoras y las cuales-

a su vez son controladas por un control remoto electrónico de la cantidad de material pedido en la báscula dosificadora y el material es enviado a la parte superior del precalentador del horno por medio de bombas fuller. El precalentador consiste en una secuencia de 4 ó 5 ciclones y en los cuales se aprovechan los gases que salen del horno, de tal manera que el intercambio de calor en este sistema es tan efectivo que el crudo al entrar al horno ya lleva una temperatura de 700°C. (diagrama No. 2-4).

Los hornos son unos cilindros metálicos giratorios y que varían entre 30 y 150 metros de longitud y 2.40 a 4.50 metros de diámetro y están forrados interiormente con tabique refractario. Dentro de estos hornos se llevan a efecto las reacciones de clinkerización del crudo, llegándose hasta temperaturas de 1500°C. Por la parte inferior del horno sale el clinker, ó sea, el crudo ya calcinado y pasa por un enfriador fuller por medio de aire, y el cual a su vez se aprovecha para la combustión del gas, ganándose en temperatura, pues el aire lleva una temperatura promedio de 150°C. El clinker pasa a las bandas transportadoras y es llevado al depósito de almacenamiento para su total enfriamiento. (diagrama 2-5).

Por medio de ~~grúa~~ transportadora se pasa el clín-



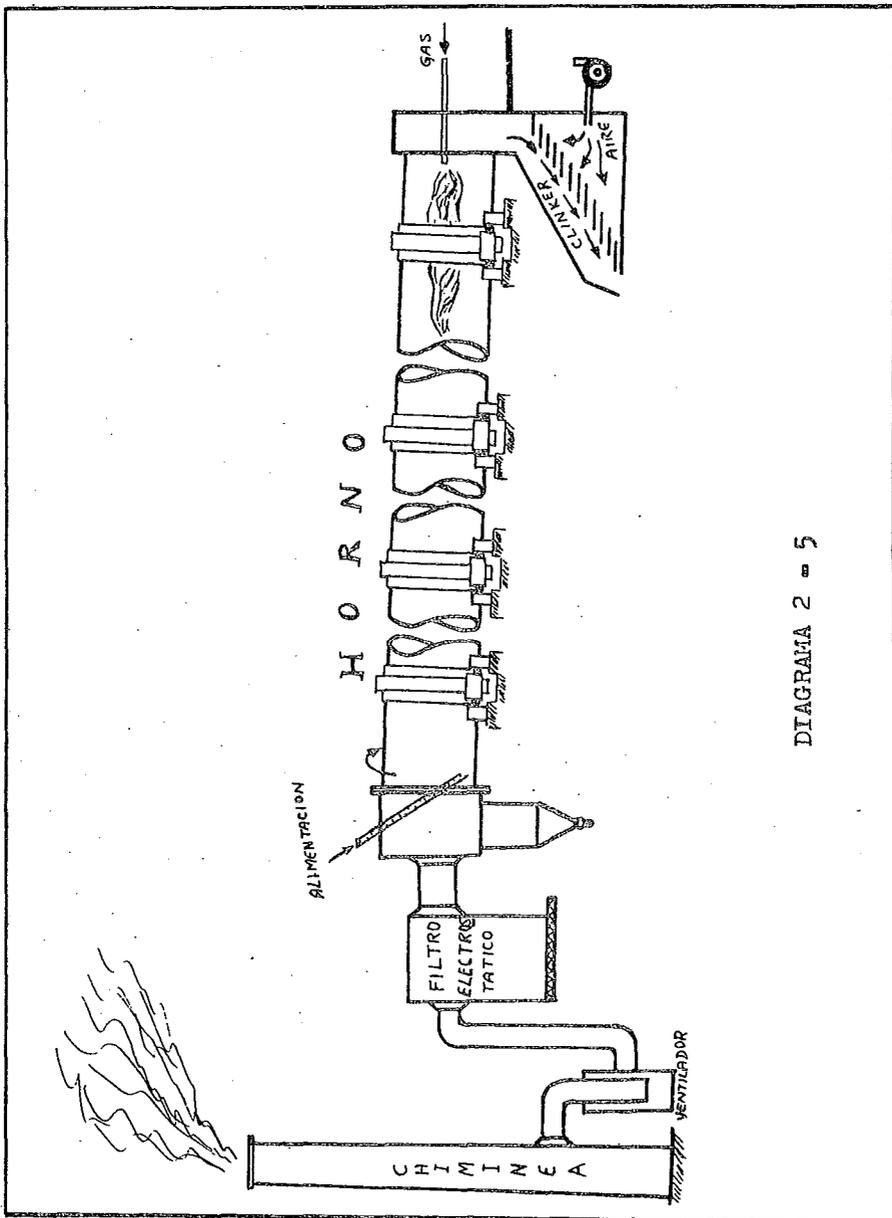


DIAGRAMA 2 - 5

ker a las tolvas de los molinos de cemento, para que por medio de báscula sea dosificado al molino. También se hace la adición de yeso a este molino para la obtención del cemento-portland.

Los molinos para la molienda del clinker y yeso, o sea, molinos de acabado, pueden ser de circuito abierto ó de circuito cerrado, dependiendo de la finura requerida por el tipo de cemento a producir. En algunas fábricas se ha ideado la manera de que un molino de circuito cerrado se pueda operar también como molino de circuito abierto si el caso lo requiere.

El cemento que se obtiene de los molinos de acabado se envía por medio de banda transportadora ó por medio de bombeo a los silos de almacenamiento, de los cuales se distribuye al público, ya sea a granel ó envasado en bolsas de 50 kilogramos.

El diagrama 2-6 ilustra el proceso por sistema seco y el diagrama 2-7, el proceso por sistema húmedo.

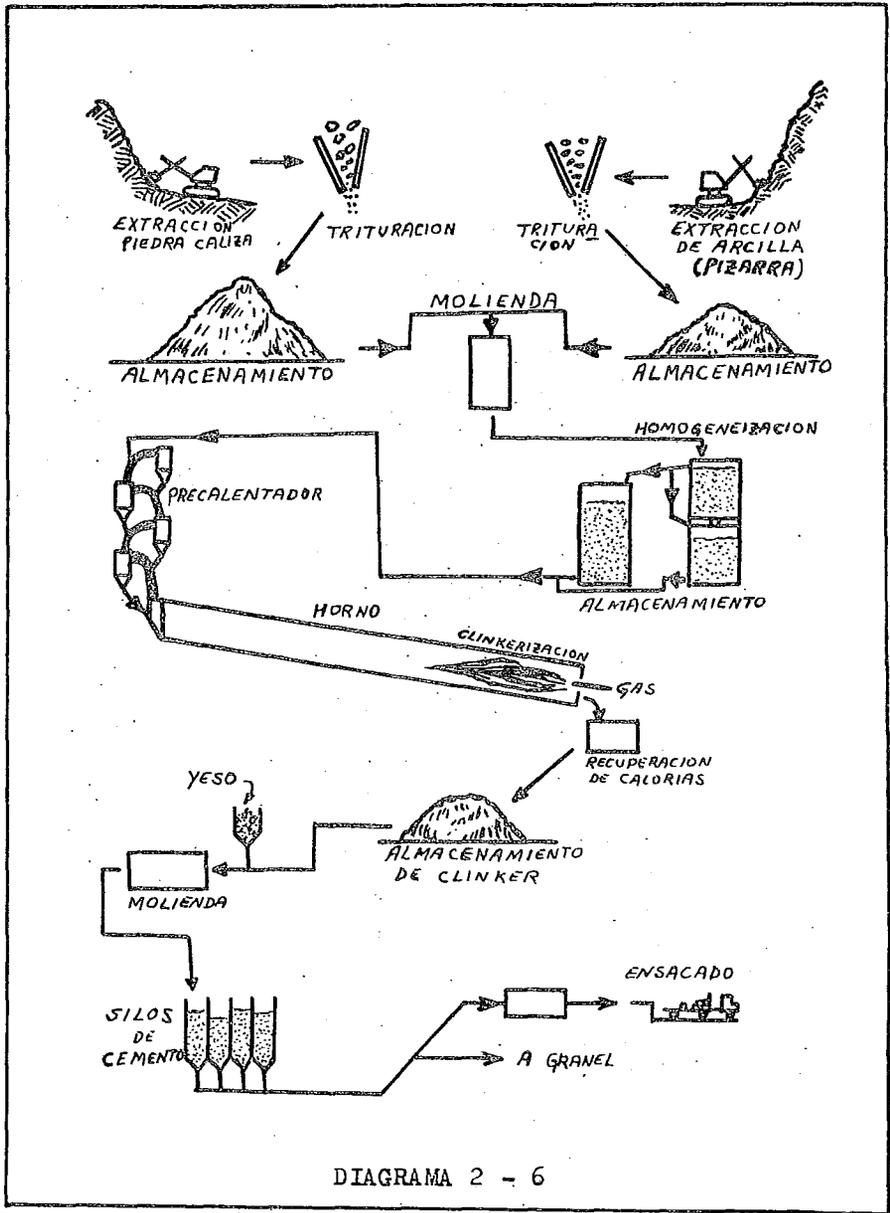


DIAGRAMA 2 - 6

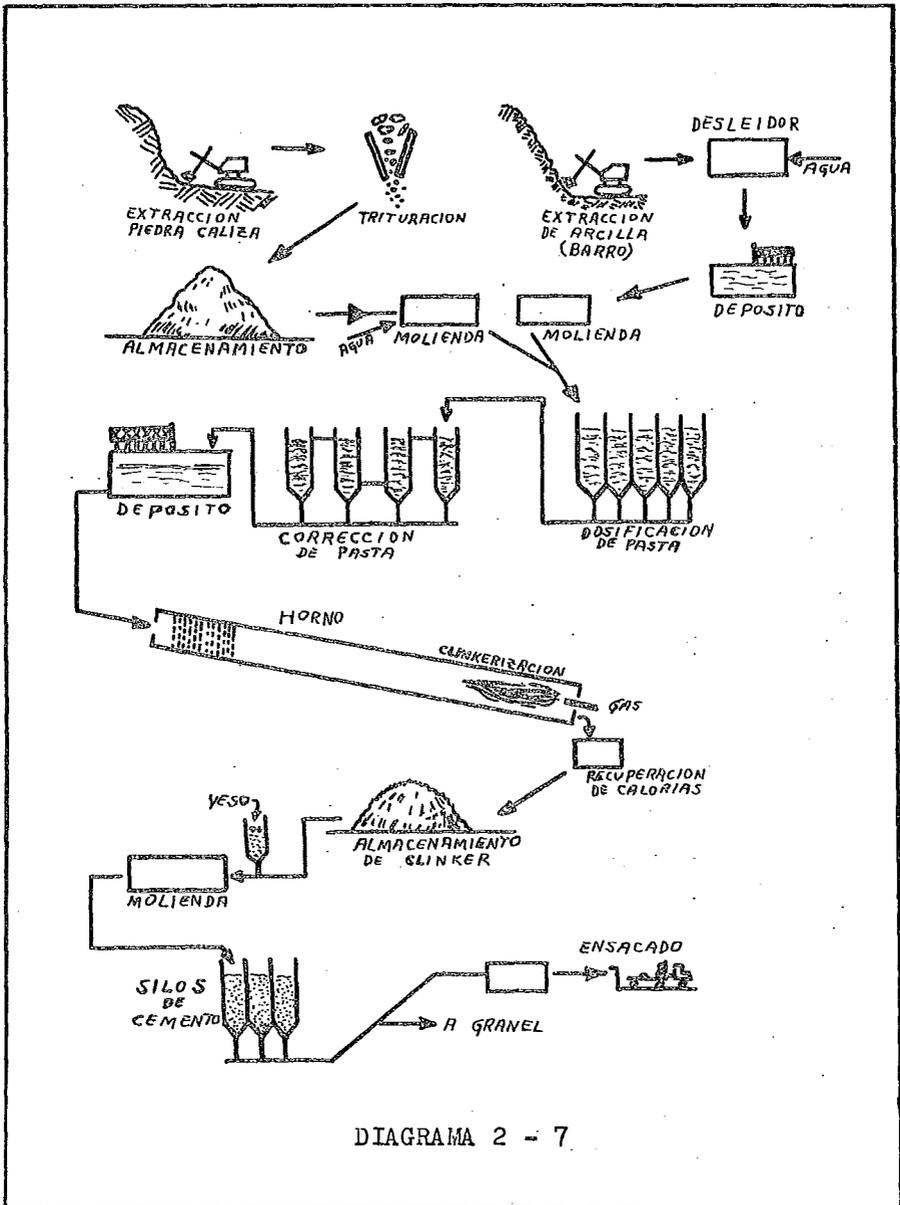


DIAGRAMA 2 - 7

CAPITULO III

ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

## CAPITULO III

### ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

Con el propósito de dar una mejor explicación sobre la producción de rayos X, expondré primero el efecto fotoeléctrico.

#### EFEECTO FOTOELECTRICO.

En un tubo al vacío se tienen 2 electrodos conectados a un circuito externo. (Diagrama 3-1).

El ánodo es la lámina metálica que es irradiada con la luz. Algunos de los fotoelectrones que emergen de la superficie irradiada, tienen la energía suficiente para alcanzar el cátodo, a pesar de su polaridad negativa y constituyen la corriente que se mide en el amperímetro del circuito.

Cuando el potencial de frenado  $V$  aumenta, llegan cada vez menos electrones al cátodo y la corriente dis-

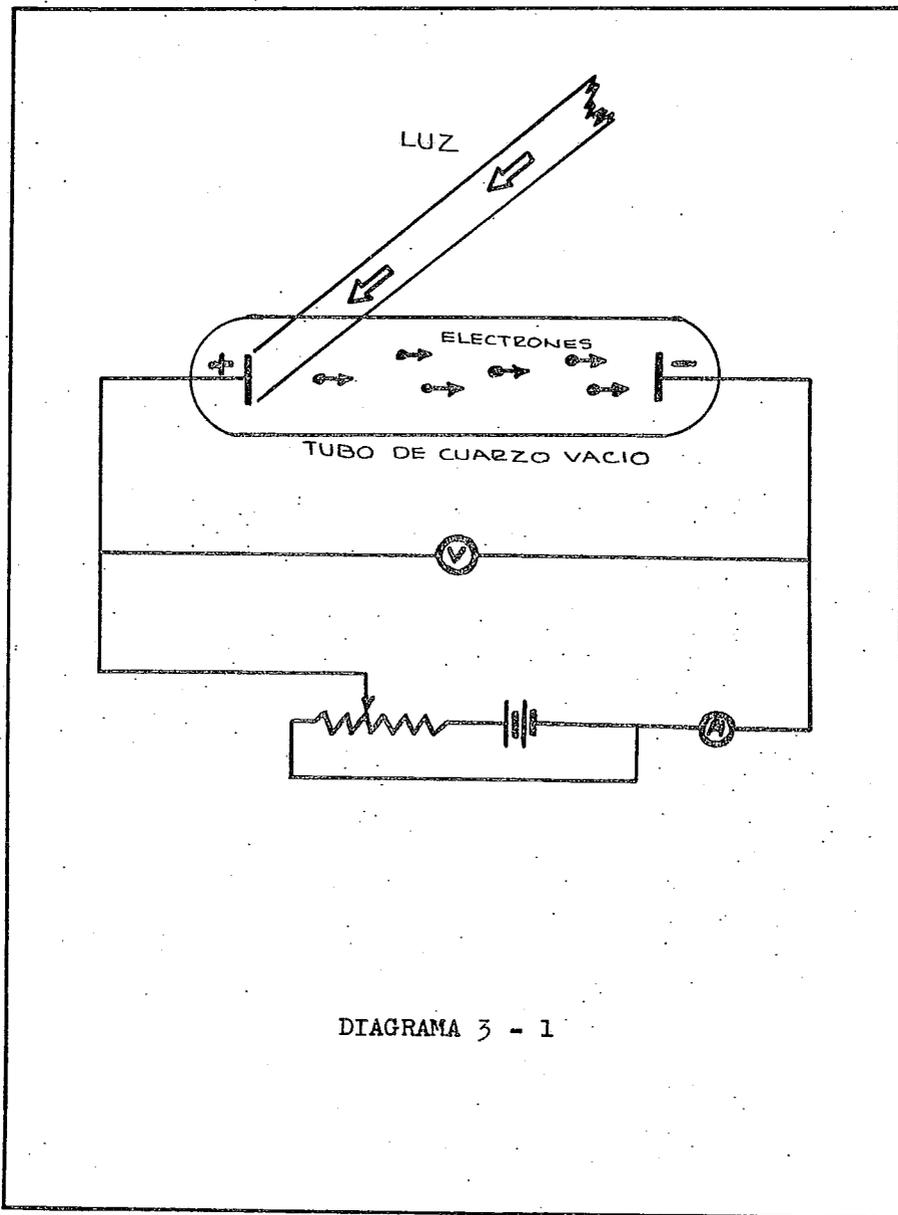


DIAGRAMA 3 - 1

minuye, cuando  $V$  iguala ó sobrepasa cierto valor del orden de unos pocos voltios.

La onda luminosa transporta energía y parte de la energía absorbida por el metal (ánodo) puede concentrarse sobre un electrón determinado y transformarse en energía cinética.

La teoría electromagnética explica que la distribución de la energía de los electrones emitidos (fotoelectrones) es independiente de la intensidad de la luz. Un haz de luz intensa dá lugar a más electrones que uno de luz débil de la misma frecuencia, pero la energía media de los electrones es la misma. Además no hay retraso de tiempo entre la llegada de la luz a la superficie metálica y la emisión de los fotoelectrones.

La teoría ondulatoria explica que la energía del fotoelectrón depende de la frecuencia de la luz empleada. Para frecuencias por debajo de cierta frecuencia crítica, característica de cada metal, ningún electrón es emitido. Por encima de este umbral de frecuencia los fotoelectrones tienen un campo de energía que va desde cero hasta un valor máximo determinado. Este máximo de energía aumenta linealmente con la frecuencia. Para altas frecuencia hay fotoelectrones con máximos elevados de energía; para frecuencias inferiores se -

tienen fotoelectrones con máximos bajos de energía, por ---- ejemplo: La luz azul tenue produce electrones con más ener-- gía que la producida por luz rojo brillante, aunque esta úl- tima produce mayor número de ellos, deduciéndose de ello --- que:

$$T_{\text{máx.}} = h (\nu - \nu_0)$$

$$T_{\text{máx.}} = h \nu - h \nu_0 \quad \dots\dots(1)$$

Siendo:

$T_{\text{máx}}$  = Energía máxima de los fotoelectrones.

$\nu$  = Frecuencia de la luz incidente.

$\nu_0$  = Umbral de frecuencia por debajo del cual no hay fotoemisión y varía para cada me- tal.

$h$  = Constante de Planck =  $6.63 \times 10^{-34}$

Julio/seg

La teoría cuántica explica que la radiación es- emitida discontinuándose como pequeñas irrupciones de ener- gía. Estas irrupciones reciben el nombre de Cuantos. Los- cuantos asociados a una frecuencia determinada  $\nu$  de la luz, tienen la misma energía y esta energía es directamente pro- porcional a  $\nu$ .

La radiación emitida por los cuerpos a temperaturas suficientemente elevadas para ser luminosos, es de una energía:

$$E = h \nu \quad \dots\dots ( 2 )$$

Por lo que de la ecuación (1), se tiene:

$$h \nu = T_{\text{máx}} + h \nu_0 \quad \dots\dots ( 3 )$$

En donde:

$h \nu$  = Contenido energético de cada cuanto de luz incidente ó sea el cuanto de energía.

$T_{\text{máx}}$  = Energía máxima del fotoelectrón ó del electrón.

$h \nu_0$  = Energía mínima necesaria para desalojar un electrón de la superficie metálica que recibe la iluminación, siendo esta la función de trabajo de la superficie.

RAYOS X.

PRODUCCION.

Un cátodo calentado por un filamento próximo, por el que pasa una corriente eléctrica, produce una gran cantidad de electrones por emisión termoiónica. La alta di-

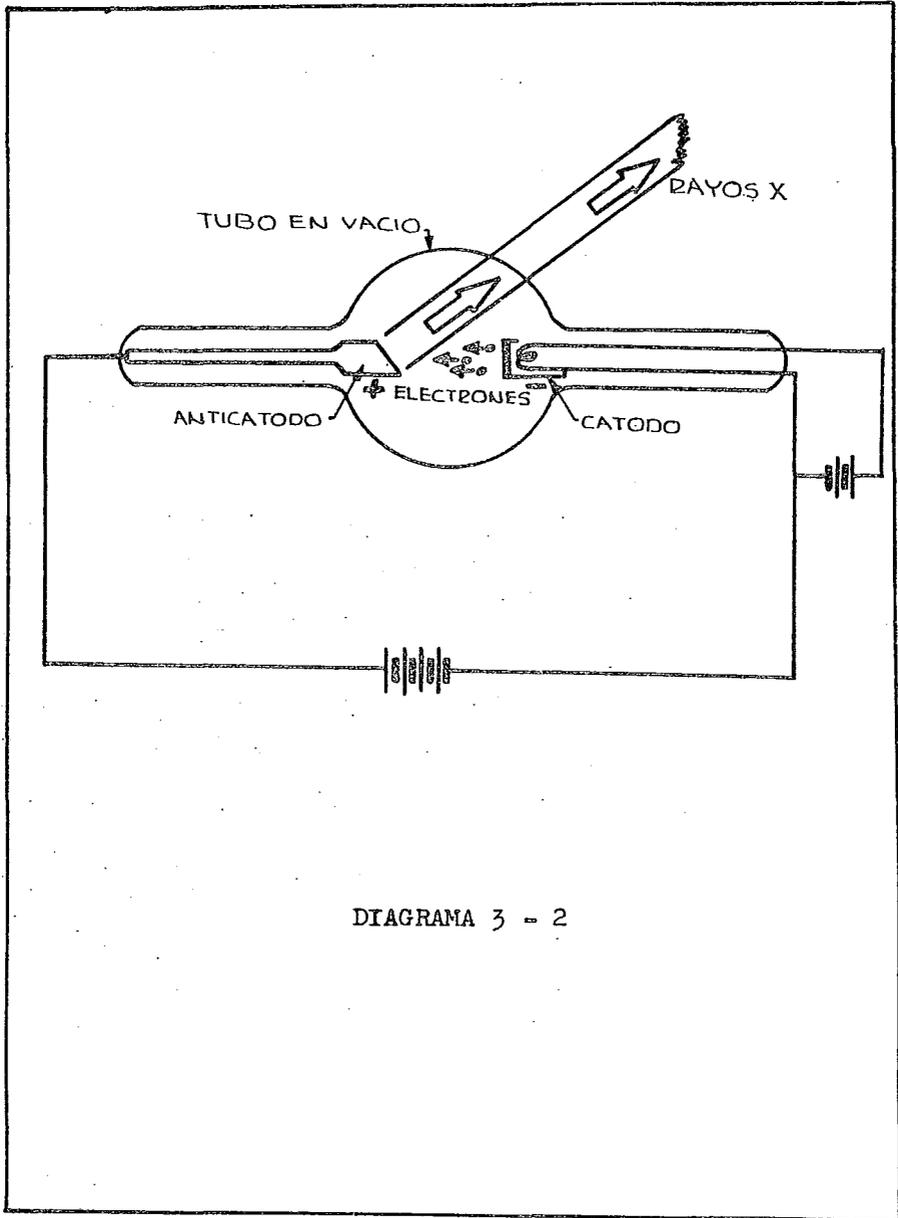


DIAGRAMA 3 - 2

ferencia de potencial  $V$ , existente entre el cátodo y el anticátodo metálico, acelera los electrones hacia este último. La superficie del anticátodo forma ángulo con el haz de electrones y los rayos X que emergen del anticátodo atraviesan la parte lateral del tubo. El vacío que se hace en el tubo tiene como fin el permitir que los electrones lleguen al anticátodo sin impedimento. (Diagrama 3-2) .

La teoría electromagnética afirma que una carga electrónica acelerada emitirá ondas electromagnéticas y un electrón que se mueve rápidamente y es llevado bruscamente a la posición de reposo, producirá ondas electromagnéticas a partir de su energía cinética perdida. A la radiación producida en esta circunstancia se le da el nombre de radiación de ruptura o frenado, siendo esta radiación los Rayos X; y los cuales dan una banda continua de radiación (análoga a la de la luz blanca).

Cuando más rápido es el electrón inicial, más penetrantes son los rayos X que resultan, y cuanto mayor es el número de electrones, mayor es la intensidad del haz de rayos X.

La gama de variación de la longitud de onda de los Rayos X se considera entre  $10^{-10}$  y  $10^{-9}$  metros, ó sea, entre 1 y 10 Å.

El anticátodo presenta varios picos de intensidad pronunciada a ciertas longitudes de onda en el espectro de los Rayos X. Estos picos se presentan a longitudes de onda muy precisas para cada material del anticátodo, y son consecuencia de un reajuste de las estructuras electrónicas de los átomos del anticátodo después de haber sido alteradas por el bombardeo de los electrones. Por lo tanto, hay que considerar que hay una producción de rayos X de una longitud de onda específica del anticátodo que se une además a la longitud de onda que tienen los rayos X de espectro continuo por el frenado abrupto de los electrones.

Los rayos X producidos para un valor dado de  $V$  varían en su longitud de onda, pero ninguno tiene un valor de ella inferior a un cierto valor  $\lambda_{\min}$ . Al aumentar  $V$  disminuye  $\lambda_{\min}$ . Duane y Hunt encontraron que  $\lambda_{\min}$  es inversamente proporcional a  $V$ . Esta observación se comprende fácilmente teniendo en cuenta la teoría cuántica de la radiación, pues muchos de los electrones que inciden sobre el anticátodo pierden su energía cinética en numerosos choques; su energía se transforma en calor (este es el motivo por el que los anticátodos de los tubos de rayos X son normalmente metales con puntos de fusión muy elevados, y que normalmente se empleen sistemas de refrigeración muy eficientes). --

Unos pocos electrones pierden toda ó la mayor parte de su --  
 energía en un choque único con los átomos del anticátodo; --  
 siendo esta la energía que es devuelta en forma de rayos X.

La producción de Rayos X es por consiguiente un --  
 fenómeno inverso del efecto fotoeléctrico. En lugar de trans--  
 formarse la energía del fotón en energía cinética del elec--  
 trón, se transforma la energía cinética del electrón en un --  
 fotón energético.

Una longitud de onda corta significa que se trata  
 de alta frecuencia y una frecuencia elevada significa una al--  
 ta energía del fotón  $h\nu$ . La lógica interpretación del lí--  
 mite inferior  $\lambda_{\min}$  de longitud de onda es como la corres--  
 pondiente a una energía máxima del fotón, y como  $\nu = \frac{c}{\lambda}$   
 se tiene:

$$h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} \quad \dots\dots (4)$$

Se desprecia  $h\nu_0$ , puesto que las funciones de  
 trabajo son solamente de unos cuantos voltios, mientras que  
 los potenciales aceleradores en los tubos de rayos X son --  
 del orden de decenas de miles de voltios, por lo que se pue--  
 de suponer que la energía cinética  $T$  del electrón de ----  
 bombardeo es :

$$T = e V \quad \dots\dots ( 5 )$$

Cuando toda la energía cinética de un electrón - se transforma en un solo fotón, se tiene:

$$h \nu_{\text{máx}} = T \quad \dots\dots ( 6 )$$

Substituyendo las ecuaciones (4) y (5) en (6)

$$\frac{h c}{\lambda_{\text{min}}} = e V \quad \dots\dots ( 7 )$$

De donde:

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{h c}{e V} \quad \dots\dots ( 8 )$$

Substituyendo los valores respectivos se obtiene:

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{12.420}{V} \quad \dots\dots ( 9 )$$

$\lambda_{\text{min}}$  en Å, y V en voltios

Esta ecuación nos dá la longitud de onda  $\lambda_{\text{min}}$  que puede ser generada por un tubo de rayos X operando a un potencial V. La siguiente ecuación nos dá el potencial mínimo V de operación con el cual un tubo de Rayos X puede ser operado para poder generar radiación de Rayos X de una longitud de onda determinada . ( No obstante, si la longitud de onda quiere ser generada con un máximo de eficien-

cia, el tubo de rayos X será operado a  $\sim$  1.5 V).

$$v = \frac{12\ 420}{\lambda} \dots\dots (10)$$

#### EMISION ESPECTRAL DE RAYOS X .

Se toma como base que las longitudes de onda de los rayos X producidos por cualquier elemento, son características (base del análisis cualitativo), y que las intensidades son características de la concentración del elemento (base del análisis cuantitativo).

#### FUNDAMENTO DE LA ESPECTROMETRIA DE RAYOS X.

Cuando los electrones son expulsados del interior de la corteza electrónica de los átomos de un elemento, los electrones de los orbitales del exterior caen dentro de los vacíos formados, resultado de esta caída de los electrones - la emisión de longitudes de onda discretas, características del elemento.

Estas longitudes de onda discretas ocurren en los grupos de las series K, L, etc., dependiendo su origen de la ocupación de vacantes o vacíos en los orbitales K, L, etc.

En el Diagrama 3-3 quedan expuestas las intensidades de los diferentes orbitales.



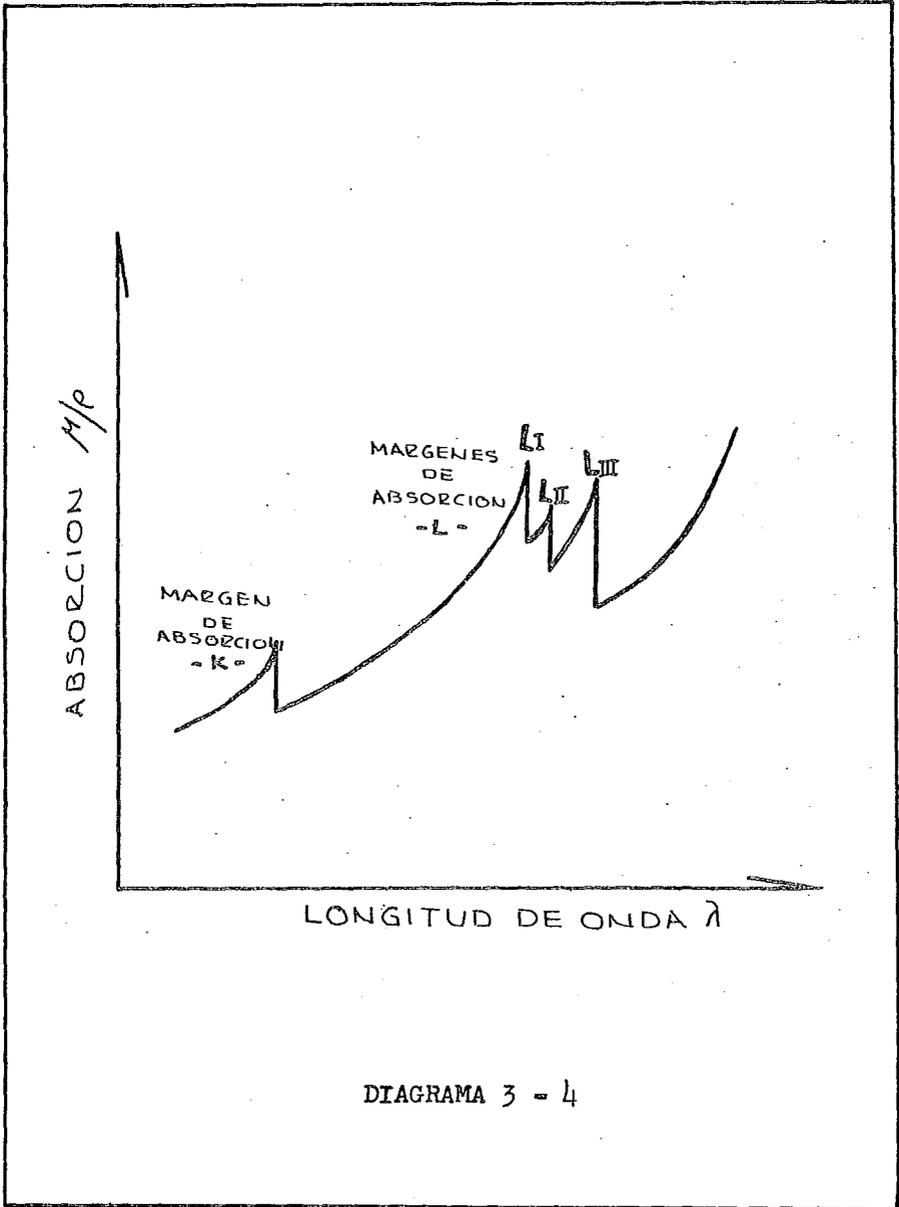


DIAGRAMA 3 - 4

En la práctica, los electrones son expulsados de los átomos por cualquiera de las dos maneras siguientes:

A)- Por bombardeo de electrones, por ejemplo en un tubo de rayos X, dando un espectro característico de emisión primaria de rayos X acompañando al espectro continuo de rayos X.

B)- Por irradiación con Rayos X, que es el caso del espectrómetro de rayos X, dando un espectro de emisión característica de radiación de rayos X secundaria ó de fluorescencia, substancialmente libre del espectro continuo.

En cualquier caso, es necesario que la excitación sea suficientemente energética ó vigorosa para poder expulsar los electrones; la energía requerida aumenta conforme aumenta el número atómico (Z) del elemento a determinar.

El potencial mínimo para operar el tubo de rayos X y poder expulsar los electrones del orbital K, y excitar el espectro primario de las series K, es determinando el potencial de excitación K,  $V_K$ . No obstante, para generar eficientemente el espectro primario K, el tubo de rayos X deberá ser operado de 2 a 3 veces  $V_K$ .

Hay 3 series de espectros L (  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$  ), cada una de ellas con potencial de excitación  $V_L$  particular.



Los potenciales de excitación y márgenes de absorción son relacionados como sigue:

$$V_K = \frac{12 \text{ } 420}{\lambda_{K_{\text{abs}}}} \quad V_L = \frac{12 \text{ } 420}{\lambda_{L_{\text{abs}}}}$$

Las relaciones anteriores se condensan en la siguiente tabla:

EXCITACION DEL ESPECTRO DE CARACTERISTICAS PRIMARIAS.		EXCITACION DEL ESPECTRO DE FLUORESCENCIA CARACTERISTICO (SECUNDARIO).	
Potencial en el tubo de rayos X "V"	Produce un espectro primario. Tubo de rayos X con ánodo de número atómico Z	Longitud de onda de rayos X primarios " $\lambda$ "	Produce un espectro de fluorescencia blanco secundario de número atómico Z
$< V_{ZL}$	Espectro continuo.	$> \lambda_{ZL_{\text{abs}}}$	Espectro continuo muy pequeño.
$V_{ZL}^a \text{ } V_{ZK}$	Espectro continuo. Espectro de emisión característico de la serie ZL	$\lambda_{ZL_{\text{abs}}}$ a $\lambda_{ZK_{\text{abs}}}$	Espectro de emisión característico de serie ZL.
$> V_{ZK}$	Espectro continuo. Espectro de emisión característico de la serie ZL. Espectro de emisión característico de la serie ZK.	$< \lambda_{ZK_{\text{abs}}}$	Espectro de emisión característico de la serie ZL. Espectro de emisión característico de la serie ZK.

La variación de las longitudes de onda K y L, potenciales de excitación y márgenes de absorción de elementos de número atómico Z, es ilustrada en la siguiente tabla.

	Z	$V_K$	$\lambda_{K_{abs}}$	$\lambda_{K_{oc}}$	$V_L$	$\lambda_{L_{III_{abs}}}$	$\lambda_{L_{oc}}$
		Kv	Å	Å	Kv	Å	Å
Mg	12	1.30	9.51	9.89			
Tl	22	4.95	2.50	2.75			
Cu	29	8.86	1.38	1.54	1.10	13.29	13.36
Mo	42	20.00	0.620	0.710	2.87	4.91	5.41
W	74	69.30	0.178	0.211	12.10	1.21	1.48
U	92	115.00	0.107	0.128	21.70	0.72	0.91

Observese que:

a)- La longitud de onda de la radiación característica decrece (Ley de Moseley).

b)- El potencial de excitación aumenta, o sea, aumentando el potencial de operación requerido para excitar el espectro característico primario.

c)- La longitud de onda de los márgenes de absorción decrece.

DIFRACCION DE RAYOS X.

En la espectrometría de rayos X se emplea la difracción por medio de cristales para poder seleccionar del espectro de Rayos X los rayos cuya longitud de onda sea característica del elemento que se quiere determinar.

El cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. Un haz de tales ondas que llegue a un cristal, será dispersado en todas las direcciones dentro de él, pero debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones, las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras se destruirán entre sí.

Los átomos de un cristal pueden ser considerados como grupos definidos en planos paralelos, teniendo cada grupo una separación característica entre los planos que lo componen. Estos planos se llaman planos Bragg.

Sea un haz de rayos X de longitud de onda que incide sobre un cristal, bajo un ángulo  $\theta$ , conteniendo una familia de planos de Bragg con un espaciado igual a " $d$ ", el haz llega al átomo A en el primer plano y el átomo B en el siguiente. Diagrama 3-5. Cada uno de ellos dispersará parte de la radiación en todas las direcciones del espacio. La interferencia tendrá lugar solamente entre aquellos rayos --

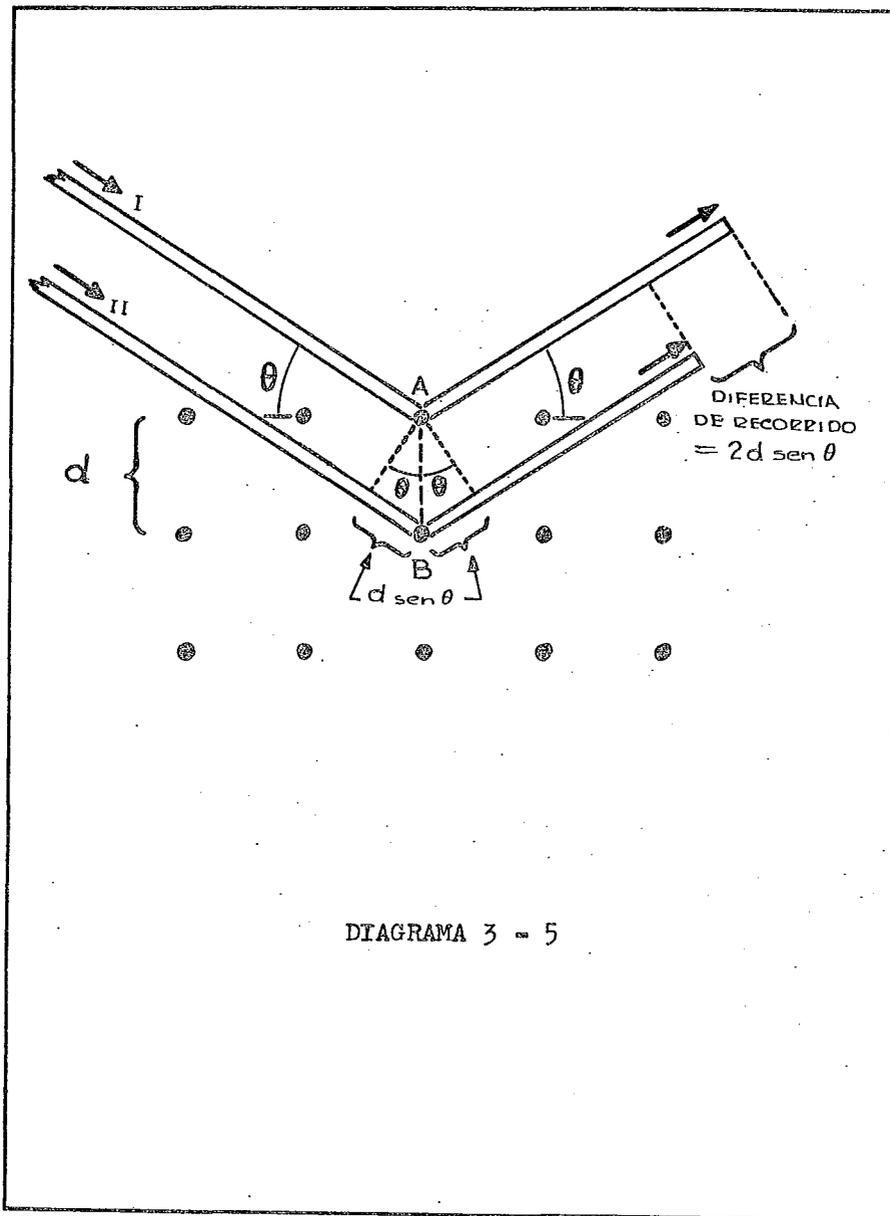


DIAGRAMA 3 - 5

que sean paralelos y cuyo recorrido difiera exactamente en  $\lambda, 2\lambda, 3\lambda$ , etc.

La diferencia de recorrido debe ser "n", siendo "n" un número entero.

Los únicos rayos dispersados por A y B en que se cumple esto, son aquellos marcados por I y II en el Diagrama. La primera condición en I y II es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia  $\theta$  del haz original. Esta condición es idéntica a la de la reflexión óptica: El ángulo de incidencia y el ángulo de reflexión son iguales. Por este motivo la dispersión de Rayos X a partir de los planos atómicos en un cristal es conocida comúnmente, aunque de un modo incorrecto, como reflexión de Bragg.

La segunda condición es que:

$$n \lambda = 2d \cdot \text{sen } \theta \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Ya que el Rayo II debe recorrer la distancia  $2d \cdot \text{sen } \theta$  más que el Rayo I. El número entero "n" es el orden del haz dispersado. (Ley de Bragg).

Si el espaciado "d" entre planos adyacentes de Bragg en el cristal es conocido, la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X que inciden en el cristal puede ser calculada.

DETERMINACION DE " d " EN LOS CRISTALES.

La forma más explícita de exponer la determinación interplanar de un cristal es con un ejemplo y para el cual usaré el cristal de NaCl.

Los átomos del cristal de NaCl están distribuidos en un sistema cúbico, como lo muestra el Diagrama 3-6.

El peso molecular del NaCl es 58.5 y como hay  $N_0 = 6.03 \times 10^{23}$  moléculas en un mol de cualquier substancia, la masa de cada molécula de NaCl es:

$$m_{\text{NaCl}} = 58.5 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \times \frac{1}{6.03 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = 9.71 \times 10^{-23} \frac{\text{gr}}{\text{molécula}}$$

El NaCl cristalino tiene una densidad de 2.16 gr/cm<sup>3</sup> y, teniendo en cuenta que hay dos átomos en cada molécula de NaCl, el número de átomos de 1 cm<sup>3</sup> de NaCl es:

$$n = 2 \frac{\text{átomos}}{\text{molécula}} \times 2.16 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \times \frac{1}{9.71 \times 10^{-23} \frac{\text{gr}}{\text{molécula}}}$$

$$n = 4.45 \times 10^{22} \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^3}$$

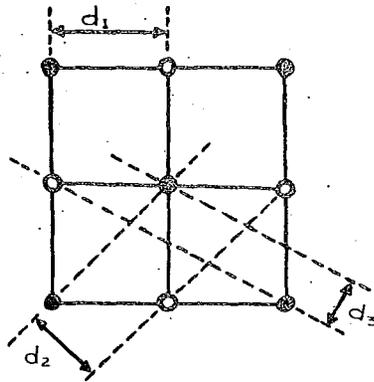
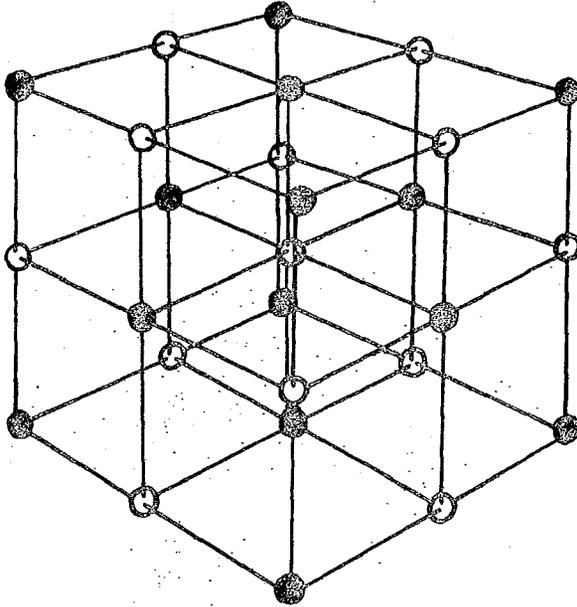


DIAGRAMA 3 - 6

Si "d" es la distancia entre átomos próximos en un cristal,  $1/d$  átomos/cm en cualquiera de los tres ejes del cristal y  $1/d^3$  átomos/cm<sup>3</sup> en todo el cristal, de donde:

$$n = \frac{1}{d^3} \quad \text{y} \quad d = (4.45 \times 10^{22})^{-1/3} \text{ cm}$$

$$d = 2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$d = 2.82 \text{ \AA}$$

$$2d = 5.64 \text{ \AA}$$

#### DESCRIPCION DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

Se considera que consta de dos partes: Una unidad generadora y de una unidad registradora.

La unidad generadora consta fundamentalmente de un transformador de alta capacidad, de tal manera que pueda proporcionar el voltaje necesario para operaciones satisfactorias y con estabilización electrónica de Kv y ma, de modo que se pueda hacer una excitación selectiva. El tubo de rayos X pasa a ser parte también de la unidad generadora. El tubo de rayos X debe dar una alta intensidad y una alta pureza espectral, por lo cual el anticátodo debe de ser un metal de alto peso molecular. Los Espectrómetros modernos vienen-

equipados con un tubo de rayos X en el cual se puede seleccionar el anticátodo por control remoto; siendo de Wolframio ó el de cromo, según las necesidades de operación.

Las condiciones normales máximas de operación en la unidad generadora del aparato empleado en este trabajo, son de 50 Kv y 50 mA.

La unidad registradora consiste en cristales analizadores, cámara de vacío con tubo proporcional de flujo incluido, colimador, tubo de centelleo, registrador gráfico y contador de impulsos. Diagrama 3-7 y Diagrama 3-8 .

El portamuestras se encuentra incluido en la cámara de vacío, teniendo el portamuestras una capacidad de 10 casillas. En otro compartimento de la cámara de vacío se encuentra el cristal analizador y el tubo detector, ambos montados sobre un goniómetro, de tal manera que cuando el cristal analizador se mueve  $\theta$  grados, el tubo detector queda en una posición de  $2\theta$  grados. Diagrama 3-9 .

Los impulsos eléctricos producidos por los fotones en el tubo detector son amplificados y cuantificados en los circuitos electrónicos de la unidad registradora y son evaluados de dos maneras: Mediante el trazo de un pico sobre una gráfica continua que se produce automáticamente, ó bien

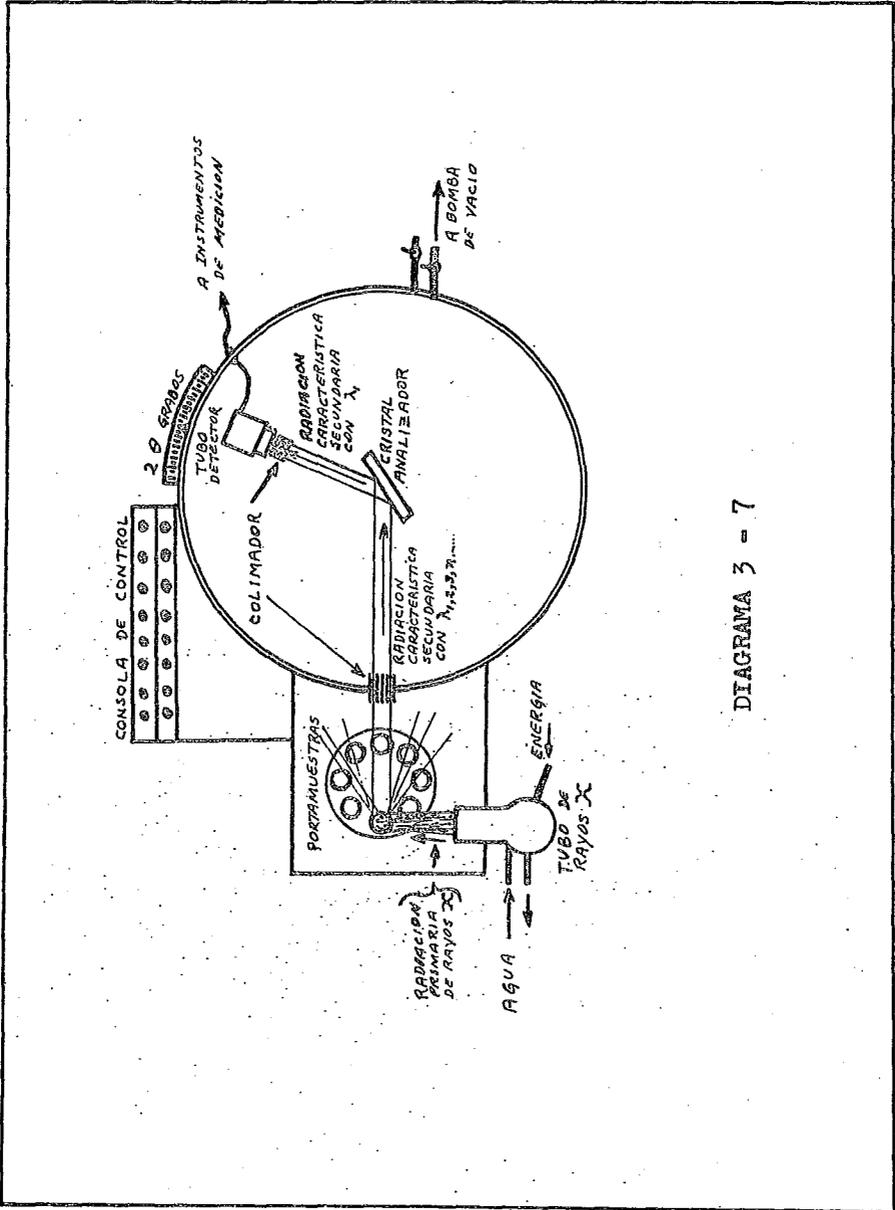
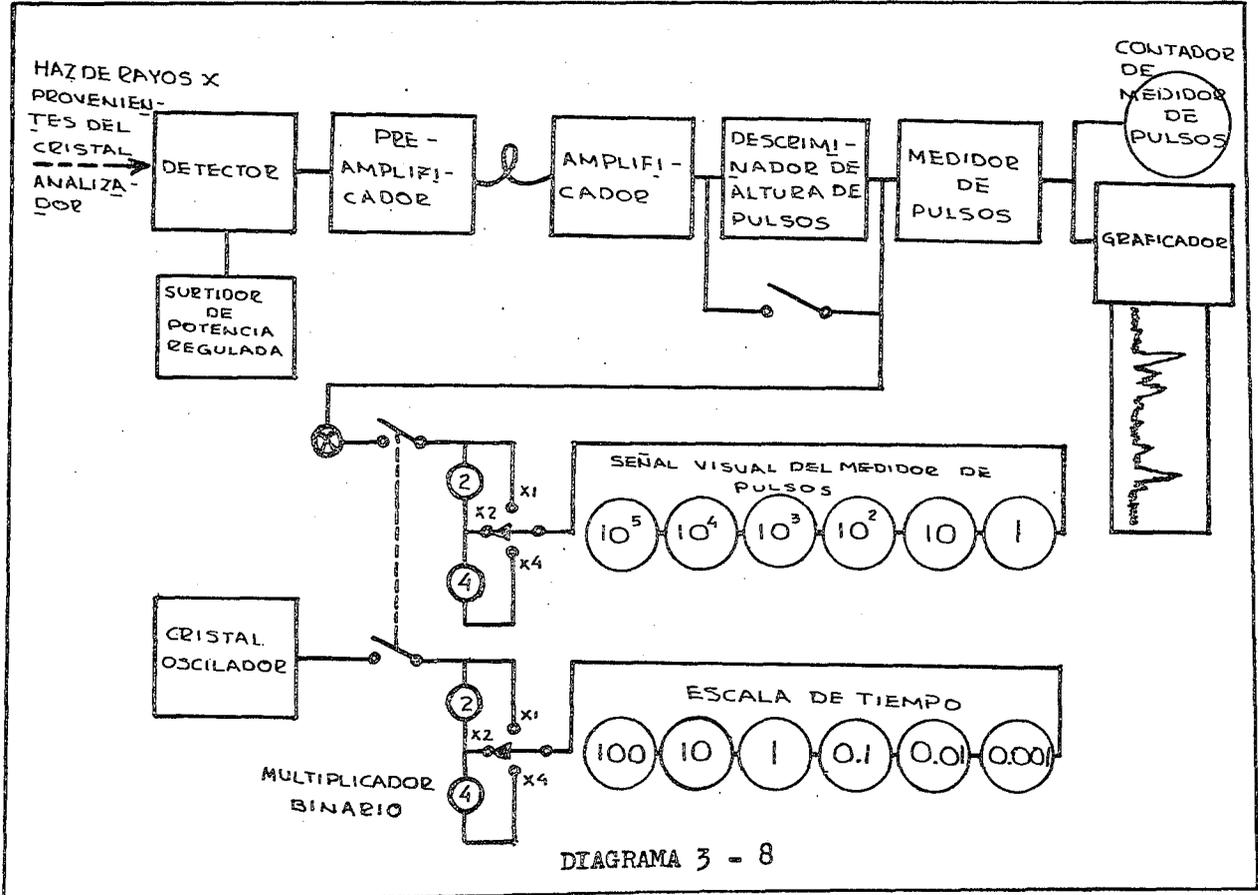


DIAGRAMA 3 - 7



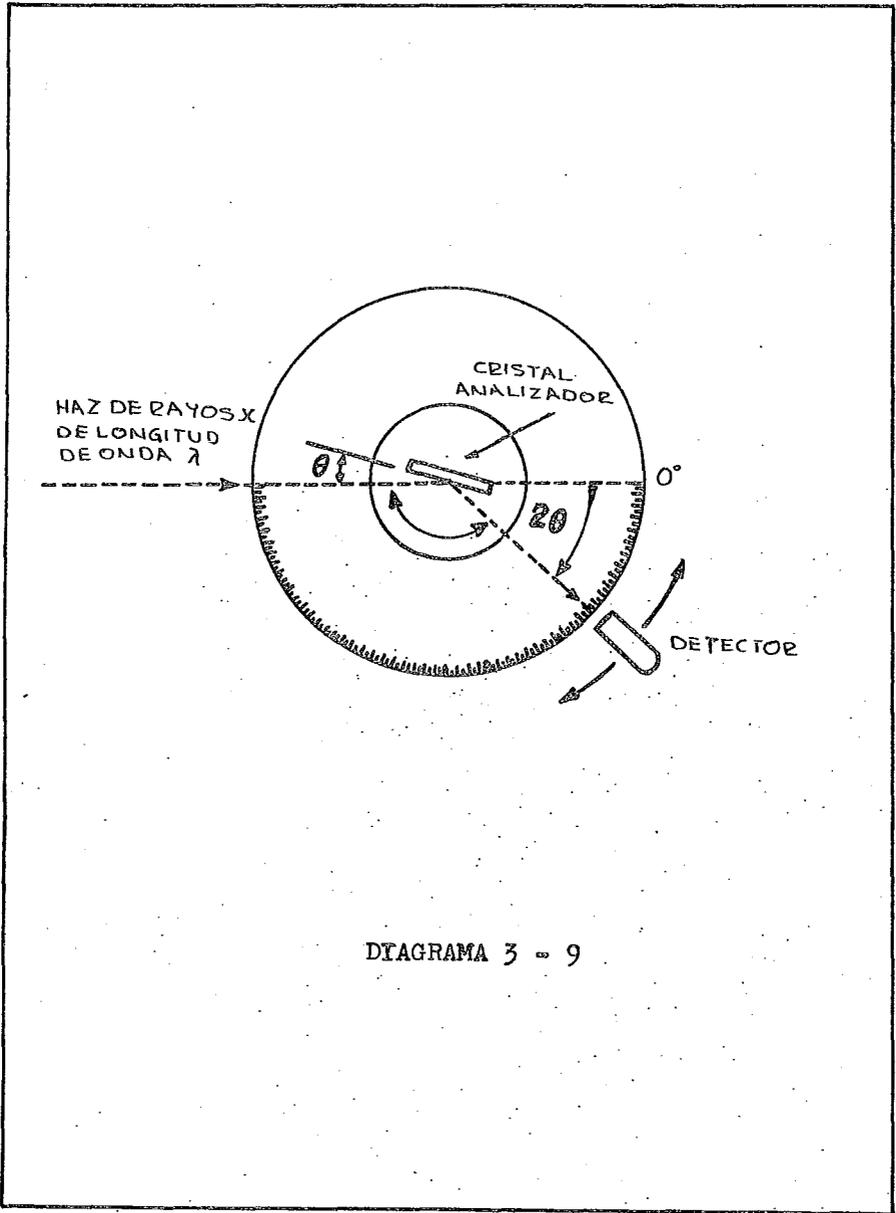


DIAGRAMA 3 - 9

mediante un sistema contador que totaliza el número de impulsos que tienen lugar por unidad de tiempo.

Los rayos X primarios provenientes del tubo de rayos X bañan a la muestra que se quiere analizar, provocando en los átomos de ésta la emisión de sus radiaciones características, las cuales constituyen la radiación fluorescente. Esta se hace pasar por un ducto rectangular de placas paralelas y se le hace incidir sobre el cristal analizador cuya operación se explicó anteriormente. La separación de los diversos haces de longitudes de onda a diversos ángulos se hace variando el ángulo  $\theta$ .

Si el análisis que se quiere hacer a la muestra es cualitativo, se hace girar automáticamente y de forma lenta el cristal analizador, conservandose siempre la relación de ángulos entre el cristal analizador y el tubo detector. El registro en la gráfica será automático también, y cada vez que se tengan en la gráfica picos de alta intensidad se anotará el ángulo a que se presentaron, por lo tanto se conocerá  $\theta$  y como es conocido  $2d$  del cristal analizador, por la ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , se conocerá  $\lambda$ , que es la longitud de onda característica y buscando en tablas el elemento correspondiente a esa longitud de onda, se conocerá cual es éste.

En el caso de que el análisis que se quiere hacer sea cuantitativo, se fija en el goniómetro  $2\theta$  grados, los cuales corresponden a la longitud de onda característica del elemento que se quiere cuantificar, los haces separados entran al tubo detector y su intensidad es evaluada ya sea gráficamente ó mediante el contador que permite cuantificarla en pulsos/seg.

Como los cristales analizadores desempeñan un papel muy importante en la espectrometría de rayos X, expongo a continuación una tabla con los diferentes valores de  $2\theta$  para una serie de ellos:

Cristal	$2\theta$ ° A
Yeso	15.180
ADP	10.624
EDT	8.803
PET	8.750
Cuarzo I	6.6862
Silicón	6.2706
NaCl	5.6410
LIF	4.0267
Cuarzo II	2.7490
Topacio	2.7120

La selección del cristal analizador se hace tomando como base la distribución de datos del diagrama 3-10.

#### OPERACION DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

##### PREPARACION DE MUESTRAS.-

La muestra que se expone en el espectrómetro para su análisis es una pastilla circular de un diámetro de 3 cm y de un grosor de 0.5 cm, la cual está contenida en un recipiente especial metálico. La preparación de la pastilla se hace sometiendo a una presión de 15 ton/cm<sup>2</sup> al recipiente metálico lleno a raz con la muestra en forma pulverulenta.

La precisión del análisis depende en gran parte de la finura a que se haya molido la muestra antes de hacer la pastilla, es por eso que la muestra a analizar primero se muele en un molino de laboratorio, cuyos cuerpos de molienda son discos metálicos que giran por un sistema magnético y el tiempo de molienda se controla automáticamente.

Como se debe estabilizar la finura tanto para las muestras con que se hacen las gráficas patrón como para las muestras que subsecuentemente se analizarán, se hace necesario establecer un tiempo fijo de molienda para cada uno de los materiales.

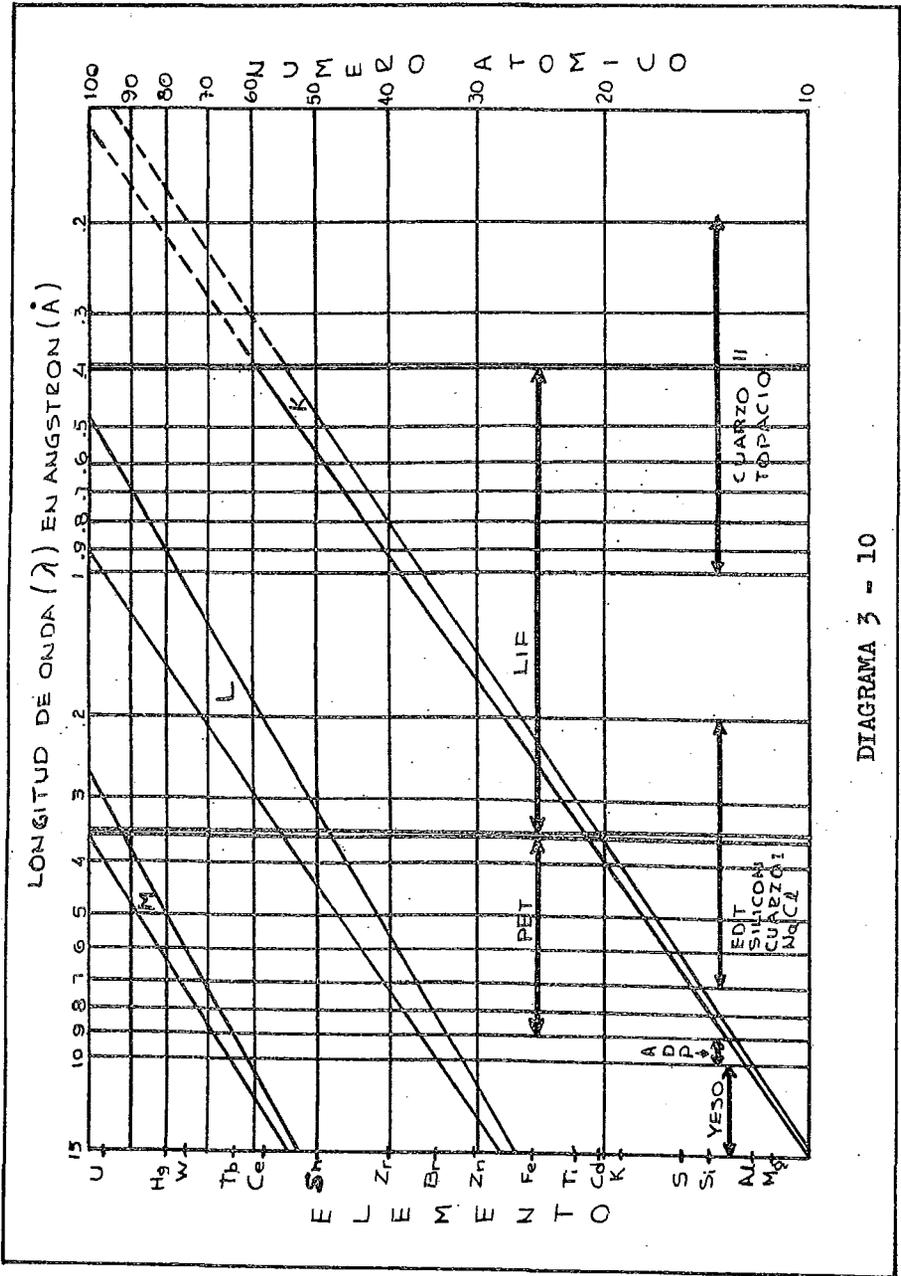


DIAGRAMA 3 - 10

## SECUENCIA PARA LA OPERACION DEL ESPECTROMETRO.

1.- Se verifica que el flujo de gas (90 % Argón-10% Metano) para la amplificación de la detención fotoeléctrica, sea el correcto.

2.- Se energiza todo el sistema de control del espectrómetro, empezando a funcionar en forma automática la bomba para la circulación de agua de enfriamiento del tubo de rayos X .

3.- Colocación de muestras clasificadas en el portamuestras del espectrómetro. Se cierra el portamuestras en forma hermética y se coloca el seguro eléctrico.

4.- Se acciona la bomba que va a formar el vacío dentro de la cámara del espectrómetro.

5.- Se colocan las condiciones de operación en las diferentes partes del equipo para el elemento que se va a cuantificar.

6.- Se verifica que el vacío dentro de la cámara sea el correcto: 0.2 Atmosferas.

7.- Se accionara el equipo de generación y de detección, el cual se parará automáticamente al cumplirse el tiempo prefijado.

8.- Se hacen 3 detecciones para cada una de las muestras que se analizan.

9.- Se hace el promedio de los pulsos por segundo que hubo en las 3 detecciones y en la gráfica patrón ó comparativa (pulsos por segundo contra por ciento de concentración) del elemento que se determinó se leerá la concentración correspondiente a ese número de pulsos.

Las condiciones que se deben poner en el equipo para la determinación de concentración de diferentes elementos están dadas por la tabla siguiente:

ELEMENTO	Fe	Mn	S	Ca	Si	Al	Mg
CRISTAL	LiF	LiF	PET	LiF	PET	PET	ADP
ANGULO 2θ	57.52	62.97	75.76	101.32	109.06	146.00	136.51
ANTICATODO	W	W	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr
Kv	50	50	50	50	50	50	50
mA	50	50	50	8	50	50	50
CONTADOR Kv	14.28	14.11	14.69	14.29	14.95	14.96	14.97
PHS	EL	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	E	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
GANANCIA	4	4	4	4	4	4	4
TIEMPO seg	10	10	10	10	10	10	100

CAPITULO IV

PRUEBAS EXPERIMENTALES Y EXACTITUD

DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X .

## CAPITULO IV

### PRUEBAS EXPERIMENTALES Y EXACTITUD

### DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

#### TIEMPOS OPTIMOS DE MOLIENDA

El primer paso de las pruebas experimentales es la determinación de los tiempos óptimos de molienda para las muestras de caliza, barro y crudo, con el fin de obtener la máxima exactitud posible con el espectrómetro de rayos X.

Para tal fin se tomaron muestras de caliche, caliza, barro y crudo y se homogeneizaron perfectamente; de la muestra homogeneizada se tomaron partes de 25g y molieron a tiempos entre 1 y 10 minutos, procediéndose después a hacer las pastillas correspondientes, las cuales una vez colocadas en el espectrómetro se les tomó los pulsos para un tiempo de 10 segundos y se compararon los resultados, tomándose como tiempo óptimo de molienda aquel que registró ma -

por número de pulsos.

Los datos obtenidos fueron:

TIEMPO DE MOLIENDA. min.	CALICHE	CALIZA	BARRO	CRUDO
	pulsos/10 seg.			
1	143	226	55120	117450
2	150	227	55800	117800
3	148	226	55500	117700
4	148	228	55570	116900
5	148	227	55240	116800
6	150	227	55000	117400
7	149	228	55700	117450
8	148	228	55750	117500
9	149	228	55750	117600
10	150	228	55755	117750

Por los datos se observa que los tiempos óptimos de molienda son:

Caliche	.....	2 min.
Caliza	.....	4 min.
Barro	.....	2 min.
Crudo	.....	2 min.

La importancia de determinar el tiempo óptimo de

molienda es el de exponer al espectrómetro una muestra que se considera como un todo homogéneo y ésta misma condición sea fácilmente reproducible en las muestras subsecuentes.

El mayor número de pulsos por unidad de tiempo, para el tiempo óptimo de molienda, se debe a que los diferentes cristales de que se compone la muestra y por lo tanto, los átomos del elemento a determinar, quedan expuestos a una fácil incidencia de los Rayos X primarios y consecuentemente se obtiene una emisión característica secundaria de mayor intensidad.

#### ELABORACION DE LAS GRAFICAS COMPARATIVAS.

Se tomaron varias muestras de caliza, barro y crudo, las cuales se analizaron por vía húmeda para concentraciones en por ciento de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Con otra parte de las mismas muestras se prepararon las pastillas, usándose los tiempos óptimos de molienda, y se corrieron en el espectrofotómetro para determinar el número de pulsos en un tiempo de 10 segundos, para cada una de ellas.

Las muestras que se seleccionaron fueron aquellas que cubrían los límites, tanto superior como inferior, así como puntos intermedios del por ciento de concentración posible que se puede tener del óxido correspondiente, duran-

te el proceso.

Los resultados obtenidos fueron:

CALIZA.

Pastilla Número:	CaO %	pulsos en 10 seg	SiO <sub>2</sub> %	pulsos en 10 seg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg
1	38.2	182.50	19.2	57300	5.60	35000	2.26	210000
2	43.0	215.00	14.1	42500	4.04	25200	1.62	148000
3	48.0	251.00	8.6	27000	2.38	16000	1.03	92000
4	51.7	277.10	4.8	14500	1.20	8200	0.46	40000
5	52.3	281.30	3.96	13100	1.04	7900	0.44	37000
6	55.0	300.15	1.00	3800	0.20	2500	0.16	10100

Las gráficas correspondientes son las números 1, 2,  
3 y 4.

BARRO .

Pastilla Número:	CaO %	pulsos en 10 seg	SiO <sub>2</sub> %	pulsos en 10 seg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg
1	6.0	19.1	59.7	158500	14.2	125000	4.6	605000
2	9.6	35.7	54.5	144900	12.7	80000	4.3	574500
3	10.3	39.0	51.4	137200	12.6	77100	3.5	495000

Las gráficas correspondientes son las números 5, 6, 7 y 8.

CRUDO.

Pastilla Número:	CaO %	pulsos en 10 seg	SiO <sub>2</sub> %	pulsos en 10 seg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	pulsos en 10 seg
1	43.97	209.0	15.04	438500	3.26	22120	2.14	186700
2	44.70	213.5	13.68	408100	3.01	20980	1.15	97900
3	44.89	214.6	12.62	384000	2.75	19900	1.06	90100
4	45.81	220.5	11.57	361100	2.62	19280	0.99	83800
5	46.27	222.6	11.04	348000	1.46	13900	0.95	79000

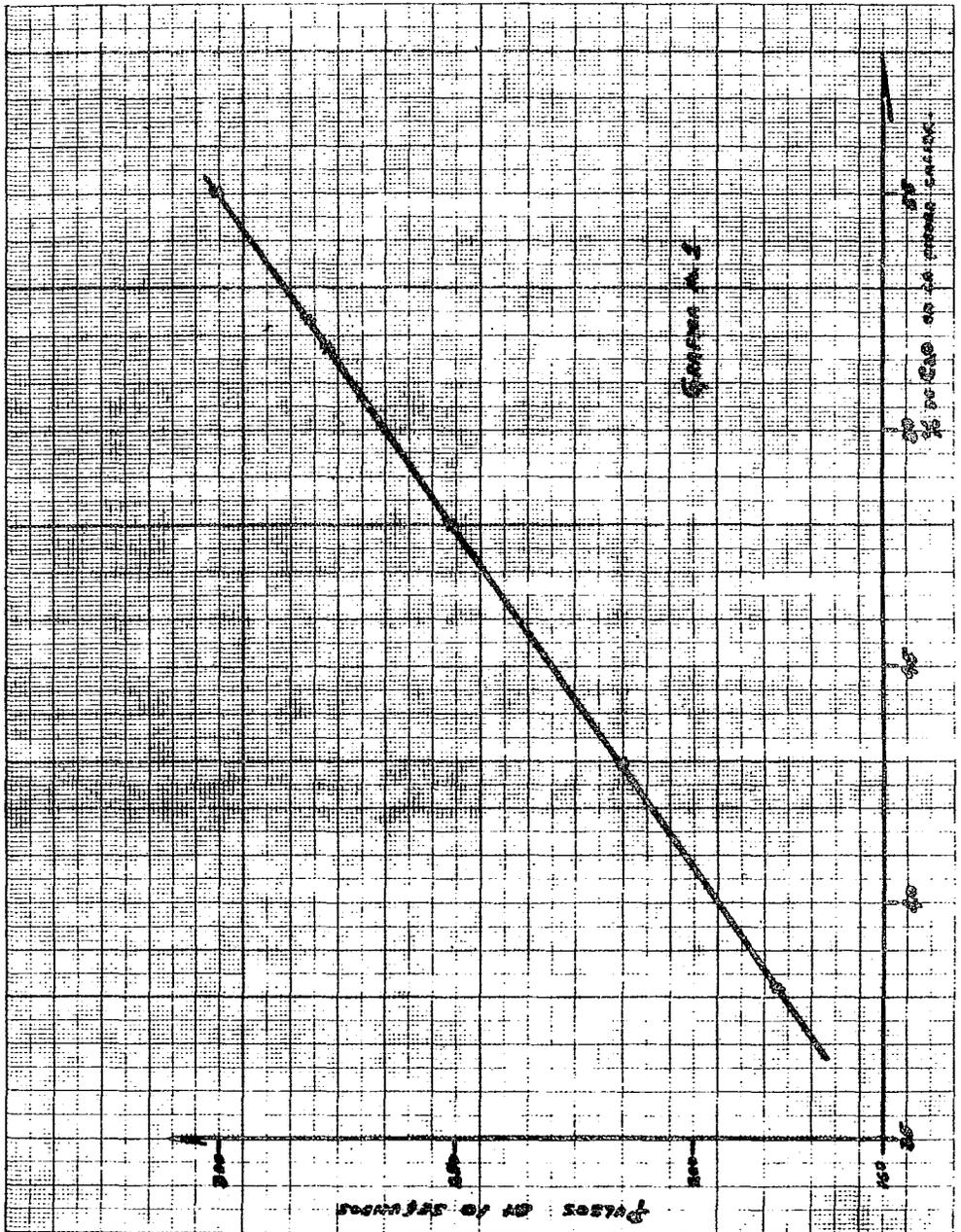
Las gráficas correspondientes son las números 9, 10, 11 y 12.

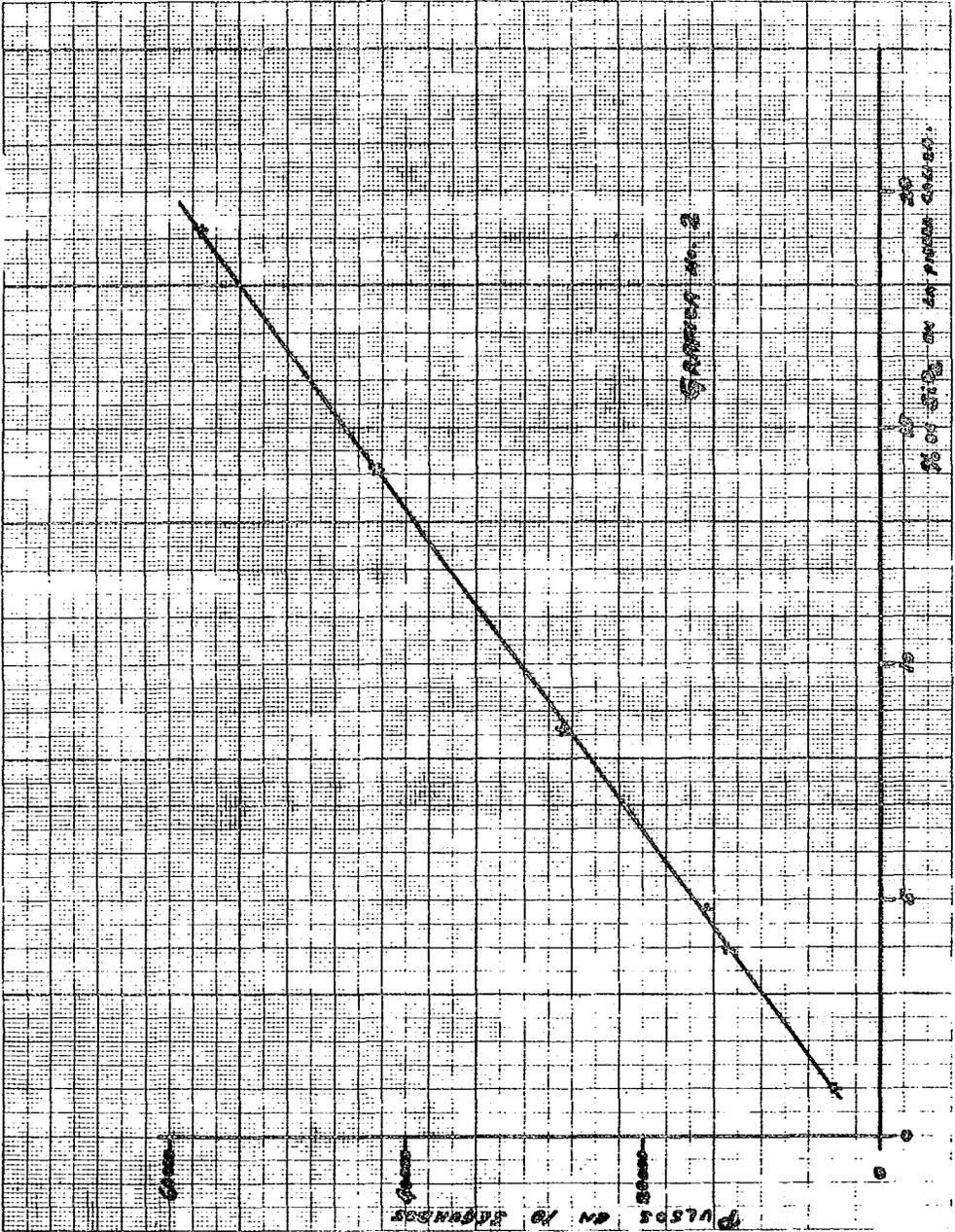
Una vez preparadas las gráficas comparativas, se hicieron 5 pastillas con muestras de caliza, 5 con muestras de barro y 5 con muestras de crudo. Las muestras habían sido previamente analizadas por métodos de vía húmeda.

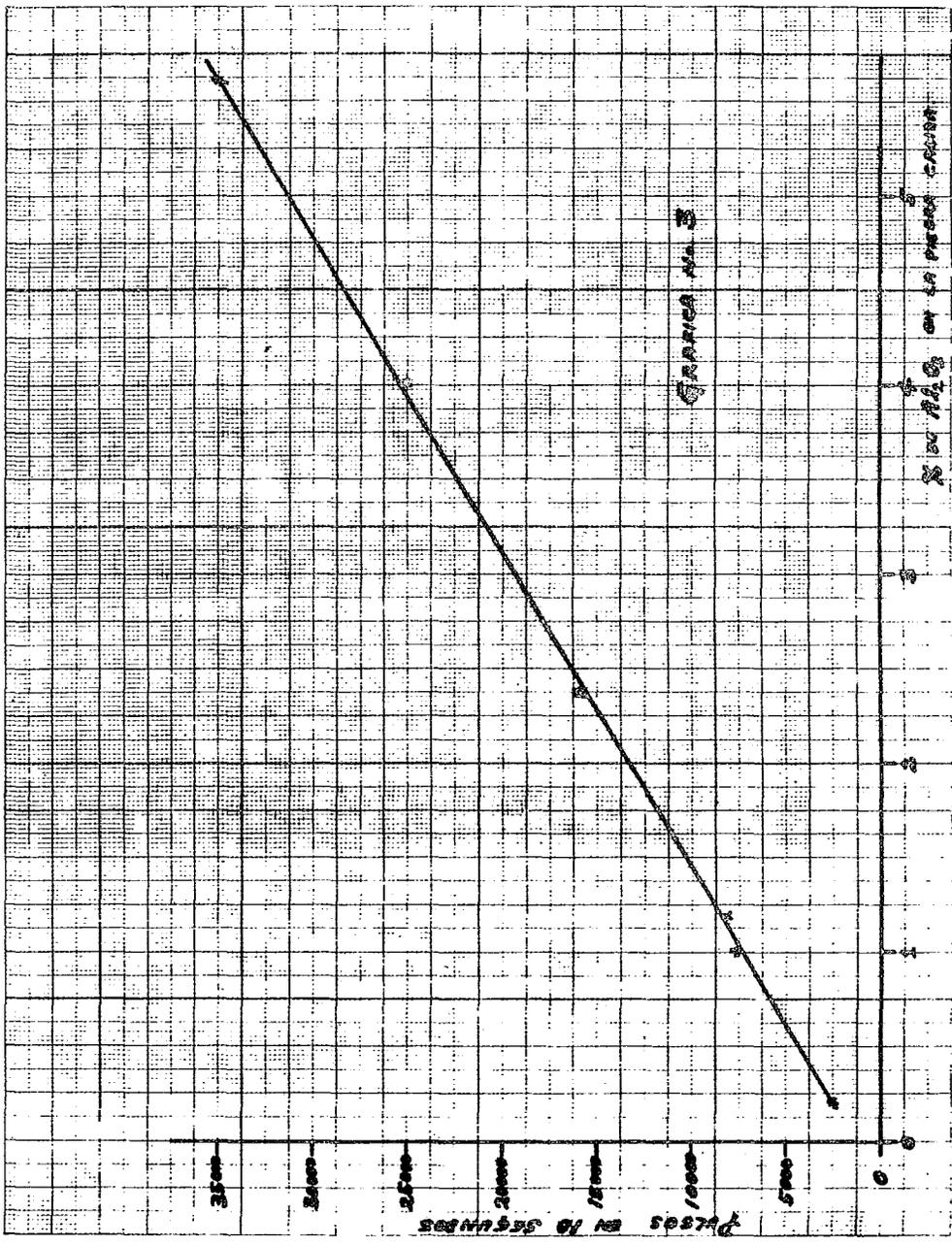
Los valores encontrados por medio del espectrofotómetro de rayos X se comparan con los valores encontrados por métodos de vía húmeda en las tablas siguientes:



QUIM 06



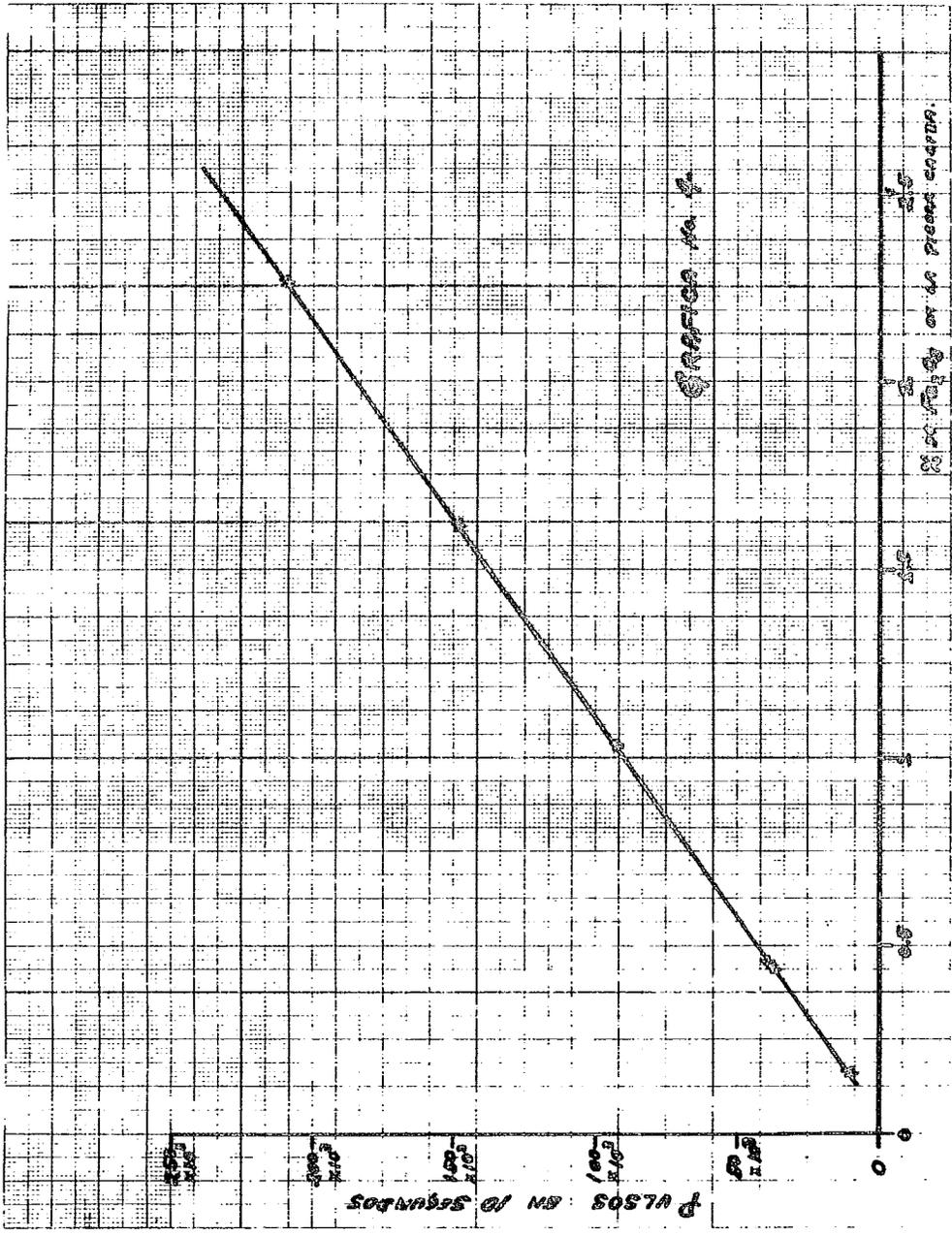


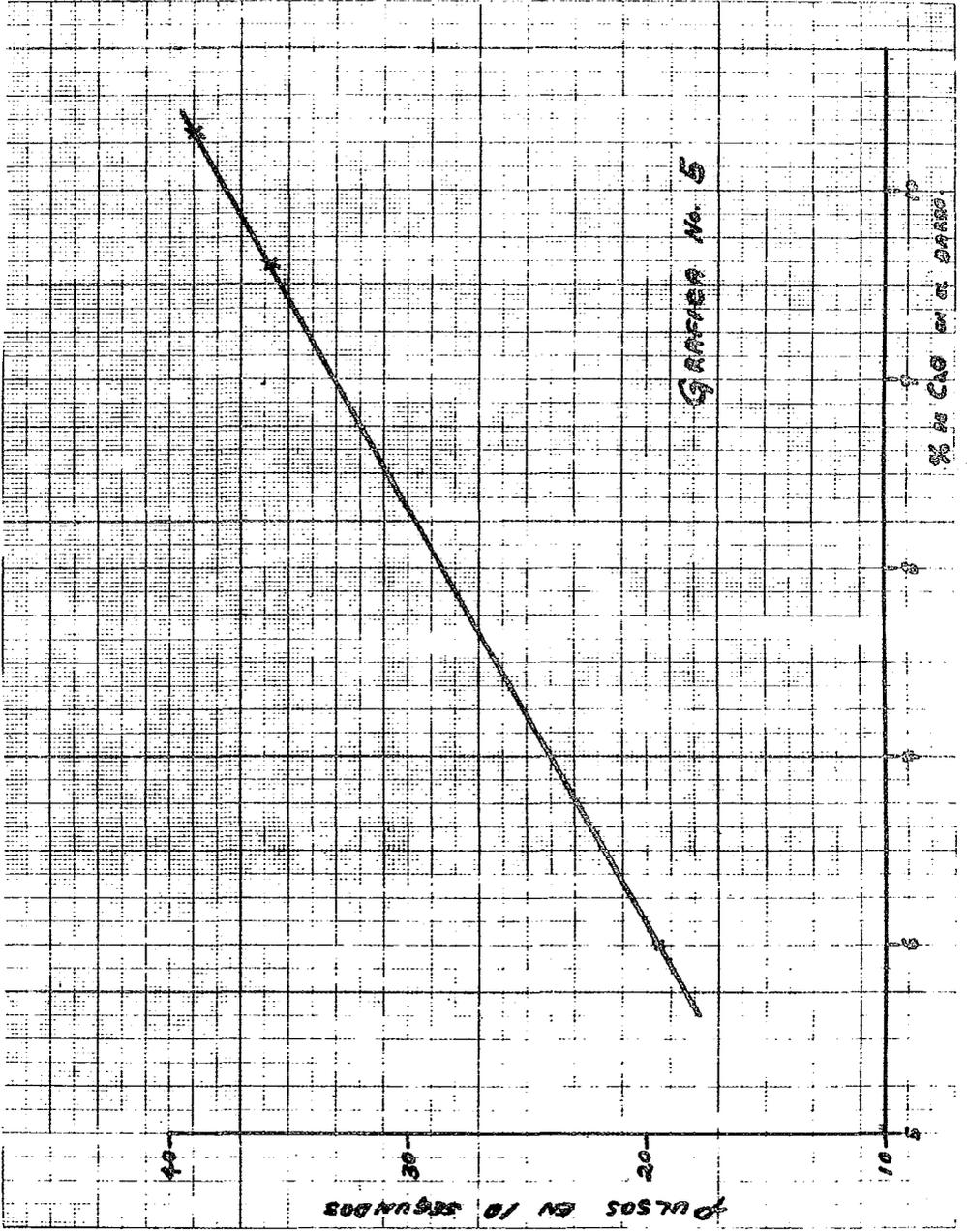


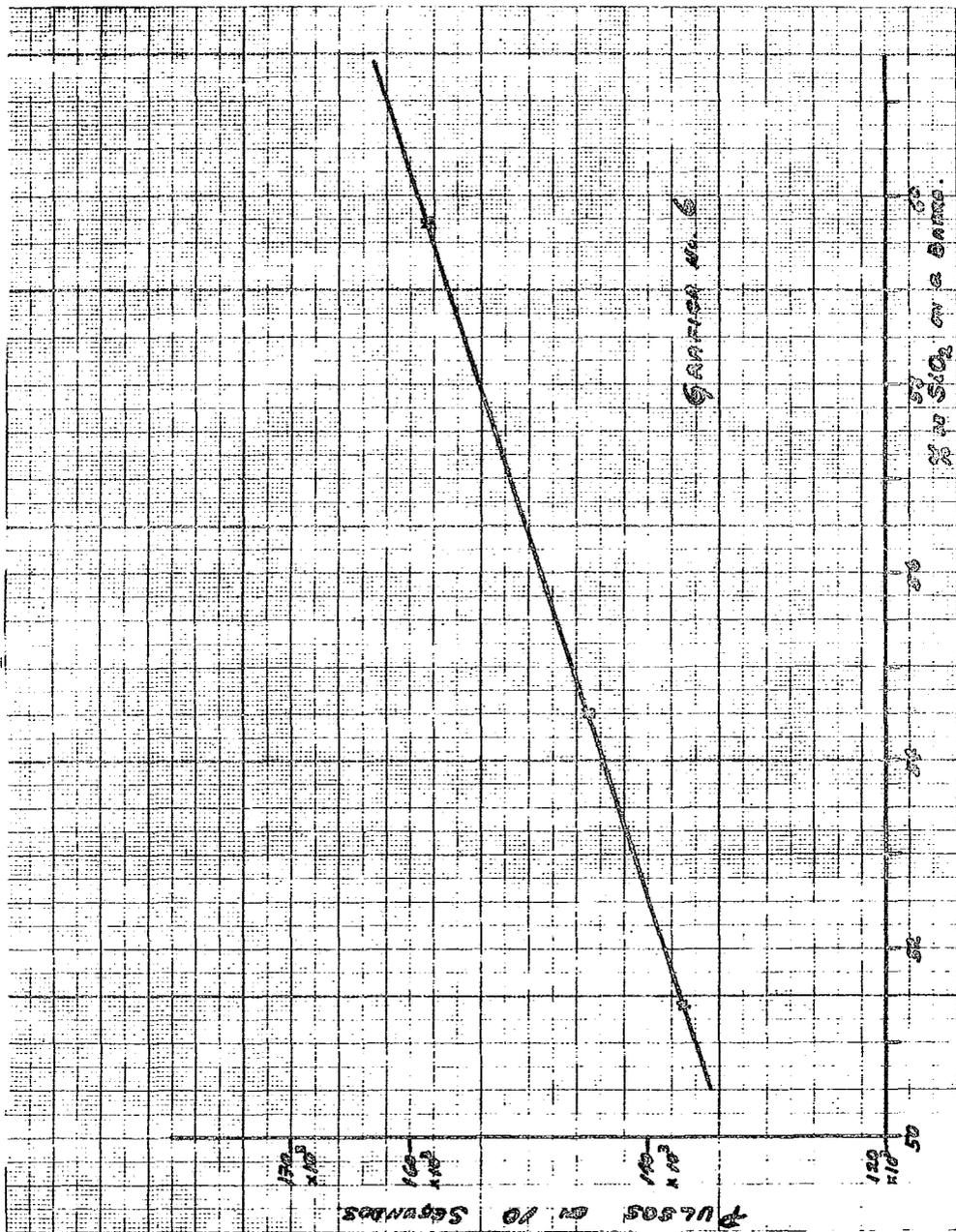
GRÁFICA No. 3

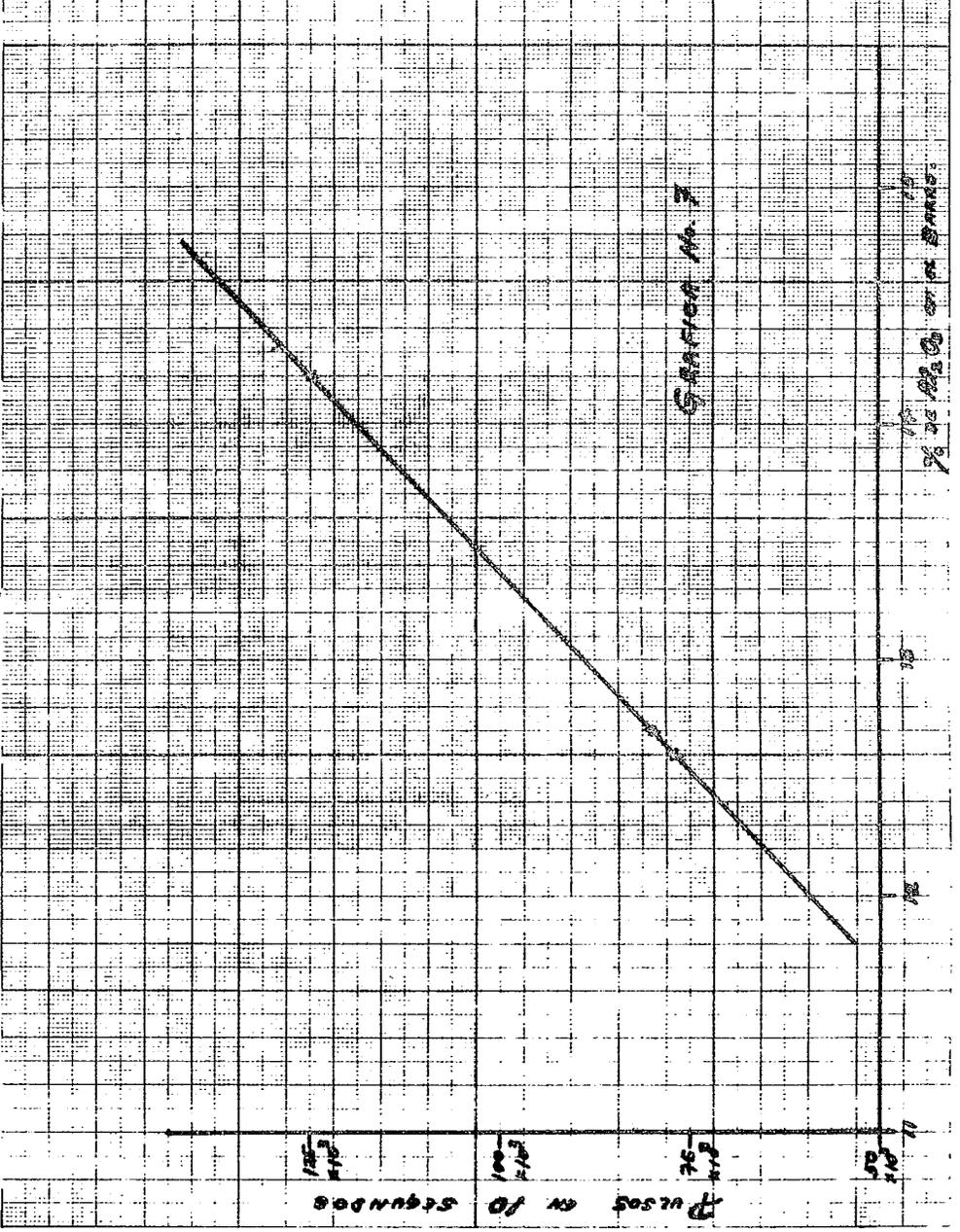
DÍGITS EN LA PUNTA CANTAS

DÍGITS EN LA BASE CANTAS









96 215 222 226 227 228 229 230

PULSES ON P. SEGMENT.

600  
110

550  
110

500  
110

0

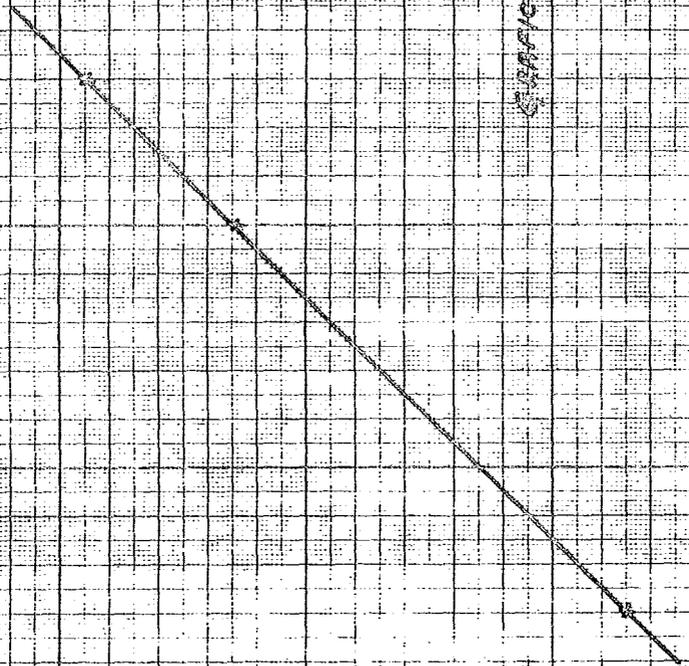
50

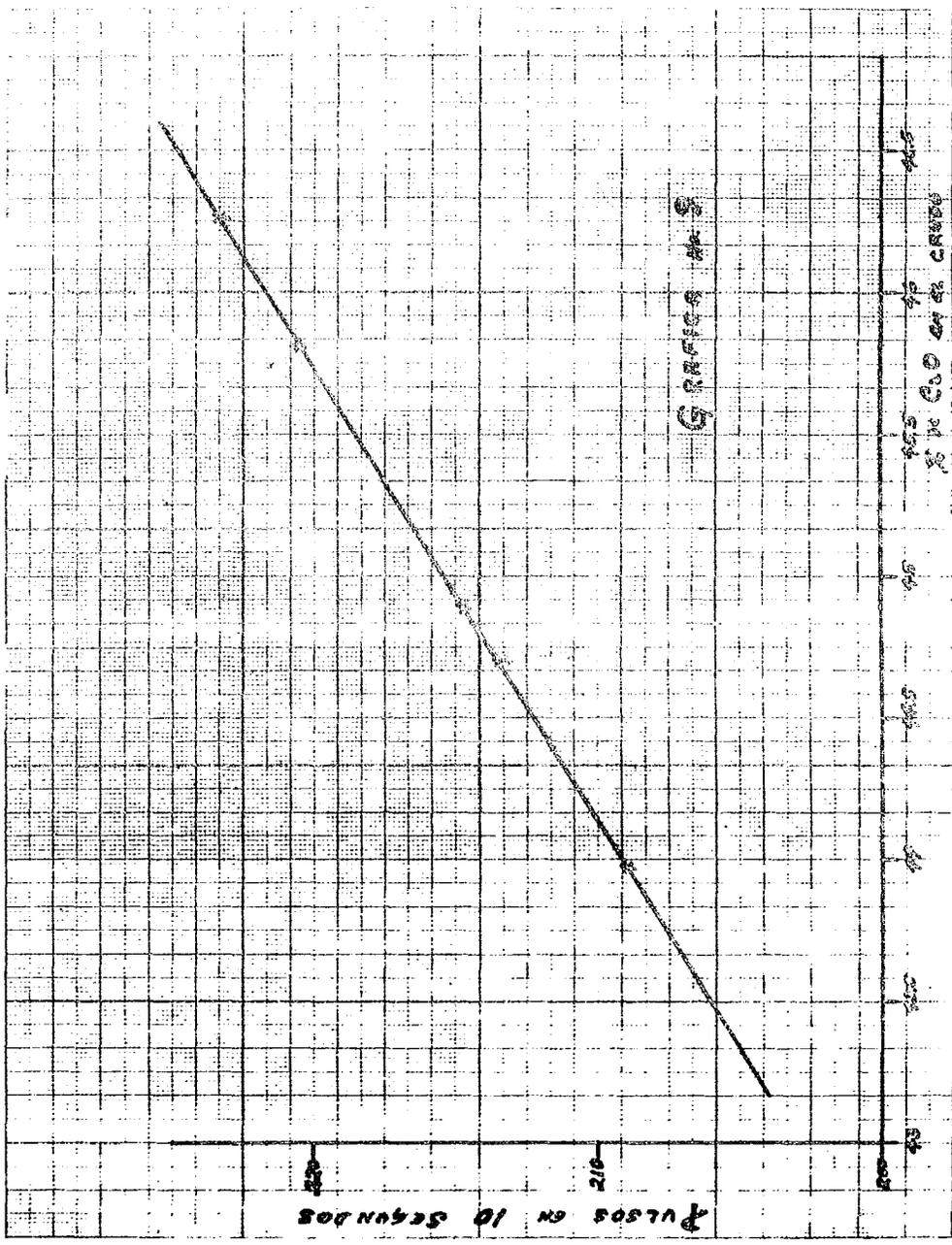
100

150

CURVE NO. 8

100 125 150 175 200  
IN. OF CURVE.

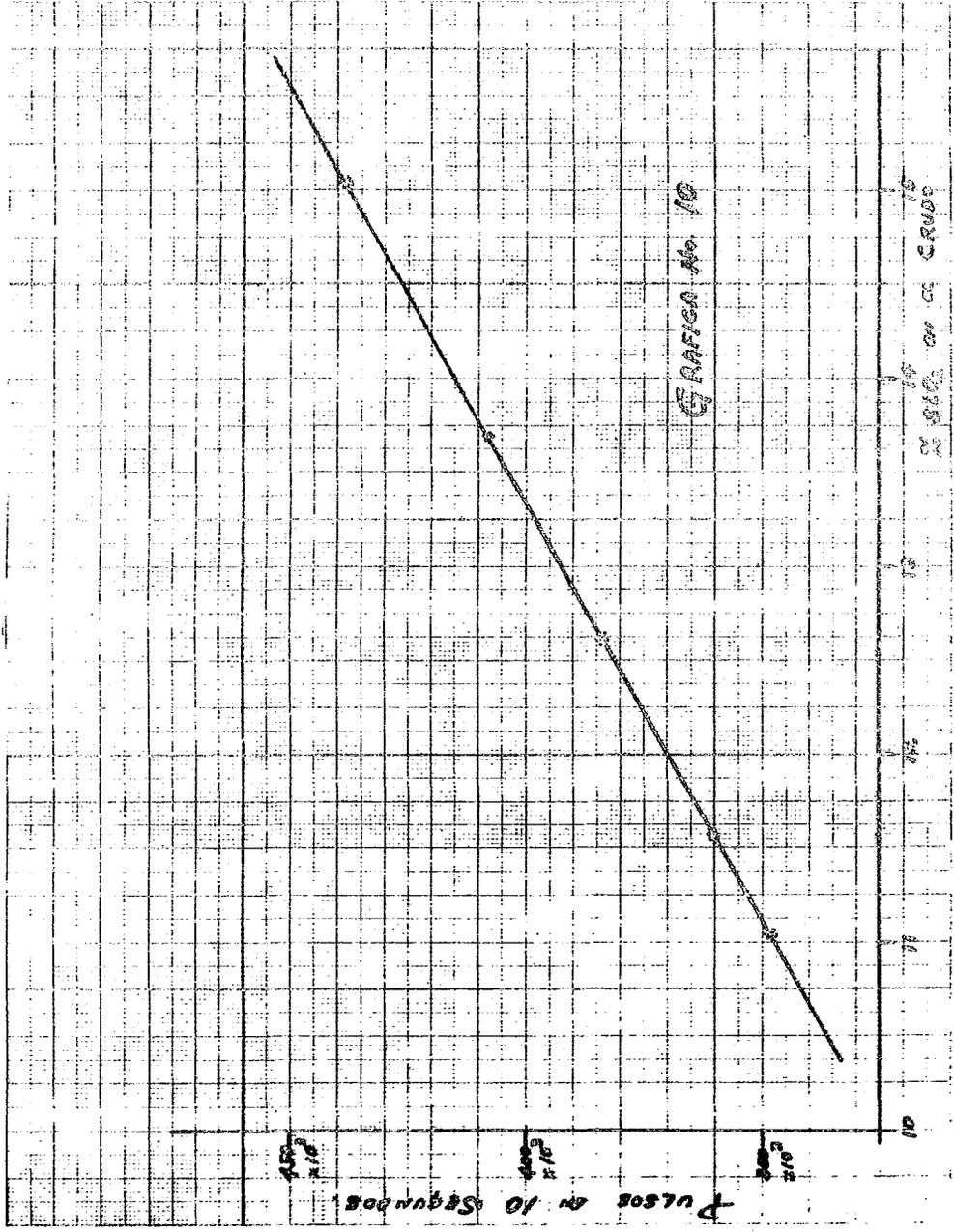


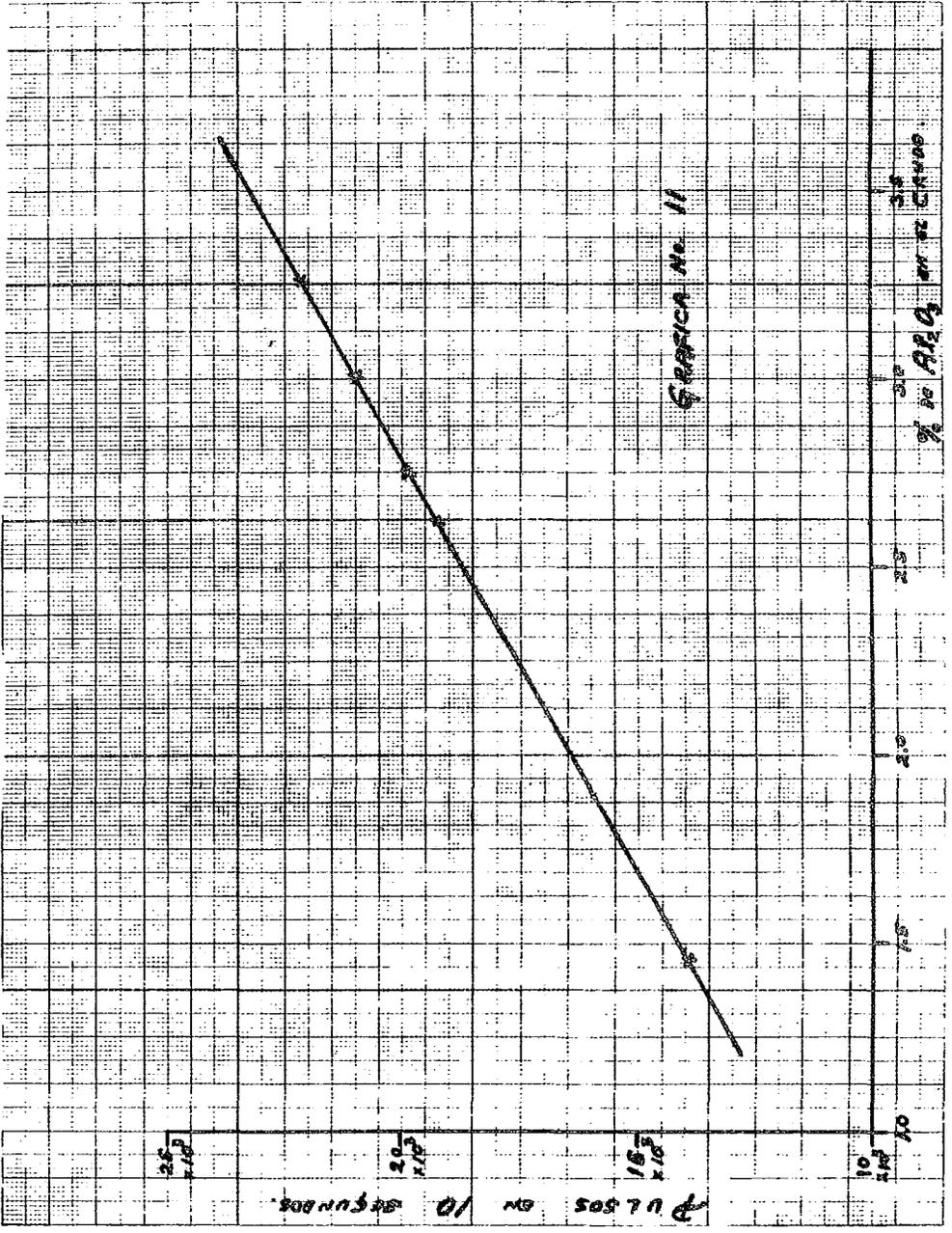


GRAFICA No. 5

PULSOS EN 10 SEGUNDOS

% DE O2 EN EL CABLE





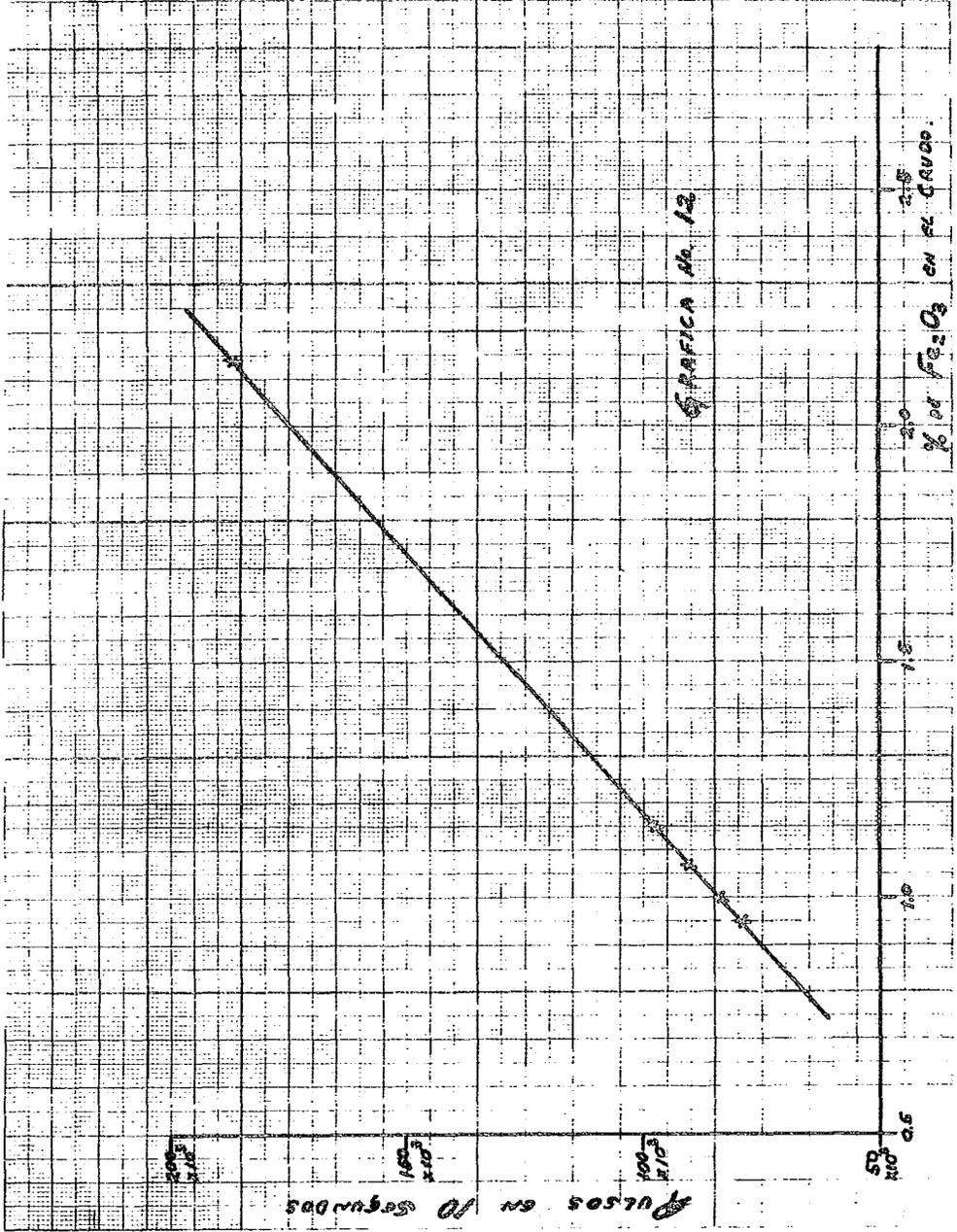
GRAFICA No. 11

10  
15  
20  
25

75 80 85 90

% de A.R.O.

PULSOS EN 10 SEGUNOS.



CALIZA .

CaO

% encontrado por rayos X.	% encontrado por vía húmeda.	Diferencia en tre ambos.
39.50	39.58	- 0.08
45.05	45.02	+ 0.03
49.20	49.24	- 0.04
52.10	52.19	- 0.09
54.45	54.40	+ 0.05

SiO<sub>2</sub>

3.00	2.97	+ 0.03
5.45	5.54	- 0.09
6.85	6.75	+ 0.10
10.70	10.61	+ 0.09
13.25	13.30	- 0.05

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.85	0.83	+ 0.02
1.10	1.14	- 0.04
1.97	2.00	- 0.03
2.75	2.67	+ 0.08
3.50	3.56	- 0.06

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.35	0.24	+ 0.01
0.80	0.82	- 0.02
1.11	1.15	- 0.04
1.20	1.19	+ 0.01
1.50	1.45	+ 0.05

BARRO

CaO

% encontrado por rayos X.	% encontrado por vía húmeda	Diferencia en- tre ambos.
6.50	6.58	- 0.08
8.00	7.96	+ 0.04
9.15	9.10	+ 0.05
9.70	9.74	- 0.04
10.10	10.07	+ 0.03

SiO<sub>2</sub>

51.80	51.72	+ 0.08
52.75	52.80	- 0.05
54.55	54.60	- 0.05
56.70	56.80	- 0.10
58.00	57.91	+ 0.09

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

12.70	12.74	- 0.04
13.10	13.05	+ 0.05
13.45	13.52	- 0.07
13.85	13.91	- 0.06
14.00	13.96	+ 0.04

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

3.55	3.50	+ 0.05
3.90	3.86	+ 0.04
4.25	4.30	- 0.05
4.45	4.53	- 0.08
4.60	4.59	+ 0.01

CRUDO

CaO

% encontrado por rayos X.	% encontrado por vía húmeda	Diferencia en- tre ambos.
44.00	44.10	- 0.10
44.60	44.53	+ 0.07
45.00	44.95	+ 0.05
45.30	45.34	- 0.04
46.00	45.94	+ 0.06

SiO<sub>2</sub>

11.15	11.06	+ 0.09
11.90	11.90	0.00
12.60	12.59	+ 0.01
13.70	13.71	- 0.01
15.00	15.03	- 0.03

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2.00	1.97	+ 0.03
2.45	2.44	+ 0.01
2.70	2.70	0.00
2.95	2.97	- 0.02
3.10	3.09	+ 0.01

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1.00	1.02	- 0.02
1.20	1.19	+ 0.01
1.55	1.53	+ 0.02
1.95	1.95	0.00
2.10	2.10	0.00

Por los datos obtenidos por esta comparación de valores de concentración determinados, el método por espectro-

metría de rayos X y método de vía húmeda, se ve que la variación de valores entre ambos no sobrepasa los márgenes establecidos, por las normas.

Las condiciones de operación de este equipo son fácilmente reproducibles; las condiciones de excitación (Kv y mA), el ángulo del cristal analizador y las condiciones instrumentales del equipo de detección.

Para las correcciones día a día, antes de que las muestras sean corridas, se corre una muestra estandar para el ó los elementos a determinar y se mide la intensidad  $I_L^{std}$ , se calcula el factor de corrección por:

$$\frac{(\bar{I}_L)}{(I_L)} \text{ de la curva de calibración}$$

Se multiplica la función intensidad obtenida para las muestras por el factor de corrección que determinó para ese día antes de recurrir a las curvas comparativas para obtener el por ciento de concentración correspondiente al elemento que se determinó.

Cuando el factor de corrección tenga una diferencia mayor de 0.3 con respecto a la unidad, es necesario volver a graficar nuevas curvas de calibración.

CAPITULO V

MOLIENDA

## CAPITULO V

### M O L I E N D A .

#### GENERALIDADES.

La molienda consiste en llevar la materia del estado granulado al de polvo ó pasta por la adición de agua.

En las fábricas de cemento, esta operación se verifica por vía seca ó por vía húmeda, pero en ambos casos el rendimiento de la operación es bajo, pues la molienda es una operación en que la mayor parte de la energía se transforma en calor, y una proporción muy pequeña de energía es la que es consumida por la fragmentación.

Los molinos empleados son exclusivamente molinos de bolas. Están constituidos por un cilindro de chapa gruesa, de diámetro en general superior a los 2 metros, cuya relación longitud/diámetro está comprendida entre 3 y 6. La chapa ó coraza está protegida interiormente por un revestimiento constituido por placas de acero ó de fundición fija--

daa por tornillos. Estas placas pueden presentar varias -- formas: en escalón, onduladas, de tetón, de rodillos, etc.

#### MOVIMIENTOS DE LOS CUERPOS DE MOLTURACION.

Considerando al molino como un cilindro dentro - del cual se mueve un cuerpo de molturación y que este movi- miento tiene lugar en una sección perpendicular al eje del- cilindro y que los cuerpos de molturación no pueden ni ro - dar ni deslizarse a lo largo de la pared del molino. Según Diagrama 5-1 .

En estas condiciones, el cuerpo de molienda se - aparta de su trayectoria circular cuando:

$$mg \cos \alpha = m w^2 r$$

$w$  = velocidad angular en radián/seg

$$\cos \alpha = r/a \quad \text{siendo} \quad a = g/w^2$$

$$\text{además,} \quad v = rw = \sqrt{g a \cos \alpha}$$

El cuerpo de molturación describe una parábola- cuya ecuación es:

$$y = x \operatorname{tg} \alpha - \frac{g x^2}{2 v^2 \cos^2 \alpha}$$

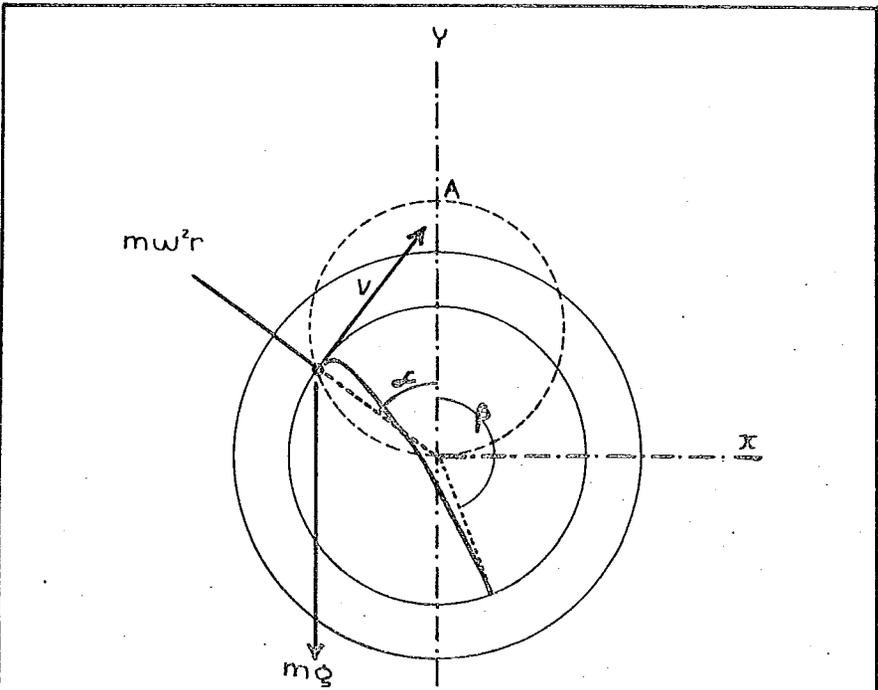


DIAGRAMA 5 - 1

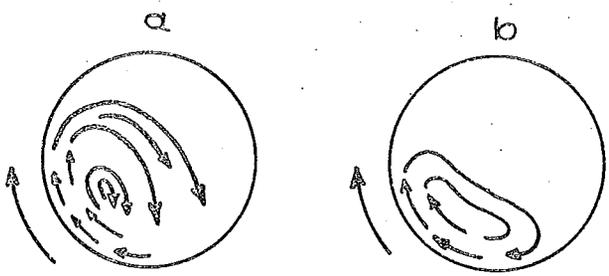


DIAGRAMA 5 - 2

el punto de partida es tomando como origen de coordenadas.

La misma ecuación respecto al centro geométrico del molino es:

$$Y = -\frac{x^2}{2a \cos^4 \alpha} - x \operatorname{tg}^3 \alpha - a \left( 1 - \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{2} \right)$$

El origen de la trayectoria se desplaza según el círculo:  $r = a \cos \alpha$  cuyo diámetro  $OA = a$ , que es centrado en  $OY$  cuando varía  $\alpha$ , lo que quiere decir cuando  $w$  varía.

Se puede hacer la demostración que  $\beta = 3\alpha$ .

El lugar del punto  $Q$  en donde el cuerpo de molturación vuelve a su trayectoria circular está, pues, constituido por un caracol de Pascal, conocido del círculo de centro  $O$  y de diámetro  $a$ .

Los cuerpos de molturación son centrífugos cuando:

$$m w^2 r \gg mg \cos \alpha$$

$$\text{viene, pues: } w = \sqrt{g/r} = \frac{\pi N}{30}$$

$N$  = velocidad de rotación en r.p.m.

de donde:

$$N_c = \frac{30 \sqrt{g}}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{r}} = \frac{29.9}{\sqrt{r}}$$

$N_c$  es la velocidad de centrifugación llamada también velocidad crítica. En r.p.m.

$r$  se expresa en metros.

Esta teoría de la trayectoria parabólica fué propuesta al empezar el presente siglo (Davis). Supone una retardación de los cuerpos de molturación entre el punto donde atacan la cúspide de la parábola. Habrá, pues, en esta zona una cierta contracción de la materia que probablemente no corresponde a la realidad.

Von Steiger (1929) supone que las partículas, empujadas por las que les siguen, alcanzan la cúspide de su trayectoria con la velocidad  $V$ , es decir, igual a la que poseen cuando se apartan de su trayectoria circular. El cálculo así desarrollado enseña que en este caso habría una dilatación anormal de la materia (hipótesis de las trayectorias trascendentes).

Joisel (1952) propone una teoría que concilia los resultados, que parecen paradójicos, de las dos teorías precedentes. Este autor ha emitido la hipótesis de que hay con-

servación de volúmen de la materia hasta la cúspide de las trayectorias. El movimiento de las partículas se efectúa -- más lejos solamente bajo la acción de la gravedad. Además, -- el autor admite:

- a)- Que la carga no se desliza a lo largo de la pared del molino.
- b)- Que la resistencia ofrecida por el aire es -- despreciable.
- c)- Que las trayectorias descendentes son independientes.
- d)- Que los cuerpos de molturación no rebotan en cuanto alcanzan el punto de caída.

Para cada grado de llenado existe una velocidad óptima teórica que corresponde a la potencia máxima de trabajo. Varias consideraciones conducen a proponer una velocidad algo más baja (por ejemplo, 10 %) que corresponde, pues, a una eficiencia máxima del molino.

Es así que para un grado de llenado de cuerpos de molturación (en volúmen aparente) de 0.40, la velocidad ( en r.p.m.) que no se debe sobrepasar es aproximadamente  $32/\sqrt{D}$ . D es el diámetro interior efectivo del molino expresado en metros. Se entiende por diámetro efectivo el que se mide en el interior del forro protector.

En consecuencia, los cálculos y la experiencia enseñan que: la eficiencia de un molino es máxima cuando su grado de llenado;

$$T = \frac{\text{volúmen aparente de las bolas}}{\text{volumen interior del molino}}$$

se aproxima a 0.40 y su velocidad  $N$  comprendida entre  $30/D$  y  $32/D$ , lo que corresponde, por otra parte, aproximadamente al 75 % de la velocidad de centrifugación.

Es importante aclarar que estas condiciones definen el funcionamiento óptimo de un molino de bolas funcionando en catarata (Diagrama 5-2a). Este modo de funcionar conviene para el tratamiento de materias duras que permiten desmenuzarse, produciendo el máximo de superficie. Se concibe intuitivamente que si se disminuye  $T$  y  $N$  separa ó simultáneamente, la forma de las trayectorias se alterará mientras la carga empieza a resbalar a lo largo de la pared del molino. Se encuentra pues, en unas condiciones de funcionamiento en cascada (Diagrama 5-2b). Las bolas no operan entonces por impacto, pero sí por fricción. Se provoca la rotura de la materia por efecto de cizallamiento.

#### PROCESO DE ROTURA DE LA MATERIA.

El mecanismo de rotura de una materia en granos bajo el efecto de una molienda cualquiera no está claramente

te explicado. En efecto, los numerosos ensayos llevados a cabo demuestran que la energía destinada a la molienda es infinitamente superior a la que se podría deducir de la cohesión de la materia.

Varias leyes de fragmentación fueron propuestas. La más simple es la ley de Rittinger: La cual supone que el aumento de superficie es proporcional al trabajo de rotura aplicado a la materia (supuesta homogénea).

En los molinos de bolas, la molienda por percusión es acompañada de una aglomeración de materia sobre sí misma y sobre los cuerpos de molturación. El efecto depende de la naturaleza de la materia y de la energía cinética de los cuerpos de molturación. Así, puede afectarse a cada materia molida, en cierta manera, un coeficiente de aglomeración  $A$ , tal como  $0 < A < 1$ . El efecto de aglomeración es perjudicial, porque provoca una pérdida de energía durante la molienda. Debe hacerse lo posible para disminuir este efecto de aglomeración al mínimo.

Estando la aglomeración ligada principalmente a las dimensiones de los cuerpos de molturación, es necesario disminuir el tamaño de éstos, a medida que la finura aumenta. En cada punto del molino, el tamaño de las bolas debe ser suficiente para romper los granos mayores que allí se

encuentran.

La repartición teóricamente continua del tamaño de los cuerpos de molienda es, en realidad, discontinua. El molino está dividido en varias cámaras por diafragmas ranurados; se compone, en general de tres cámaras, cuyas longitudes son (siguiendo el sentido de circulación de la materia) aproximadamente  $L/6$ ,  $L/3$ ,  $L/2$ , (L representa la longitud del molino). Estas cámaras se cargan de bolas o mezcla de bolas de tamaño decreciente, por ejemplo, 80-60 mm en la primera cámara, 50-30 mm en la segunda, 25-15 mm en la tercera.

El molino debe funcionar en las condiciones óptimas de grado de llenado y de velocidad de rotación. La cantidad de materia presente en cada instante en el molino debe ser tal que su volumen aparente llene los huecos de las bolas, estando el molino en reposo.

#### POTENCIA DE LOS MOLINOS DE BOLAS.

La potencia teórica de un molino es evidentemente dada por:

$$\text{Potencia} = P \cdot e \cdot N$$

$$P = \text{Peso de bolas.}$$

$$e = \text{Distancia del centro de gravedad de --}$$

la carga al eje pasando por el origen. -  
(dentro del molino).

$N$  = Velocidad angular.

$$\text{Peso de bolas} = T \frac{\pi \phi^2}{4} L \rho$$

Con  $T$  = grado de carga en cuerpos de molturación.

$\phi$  y  $L$  = Dimensiones del molino.

$\rho$  = masa volumétrica aparente de los cuerpos de molturación.

$e = k_1 \phi$ ,  $k_1$  es función de  $T$  y  $N$ .

$$N = \frac{k_2}{\sqrt{\phi}}$$

de donde:  $\text{Potencia} = \frac{T \pi \rho k_1 k_2 \phi^{2.5} L}{4} = K \phi^{2.5} L$

Para los molinos industriales, se puede tomar -  
en promedio:

$$\text{Potencia de kW} = 7.15 \phi^{2.5} L$$

$\phi$  y  $L$  en metros.

PRODUCCION DE LOS MOLINOS DE BOLAS.

Es bastante difícil prever la producción exacta de un molino. Puede adoptarse la fórmula siguiente que da -

un valor aproximado en función del coeficiente de aptitud a la rotura de la materia, B, de las dimensiones del molino  $\phi$ , L, de la diferencia  $\Delta Sp$  entre la superficie específica de salida y de entrada de la materia (la segunda puede despreciarse a veces respecto a la primera).

$$Q = \frac{26 \times 10^7 \phi^{2.5} L B k}{\Delta Sp}$$

Donde:  $Q = \text{ton/hr}$

$\phi$  y  $L = \text{m}$

$B = \text{cm}^2/\text{erg}$

$\Delta Sp = \text{cm}^2/\text{gr}$

k es el valor del rendimiento del molino de bolas definido por:

$$k = \frac{\text{Producción real}}{\text{Producción teórica}}$$

#### CARACTERISTICAS DE MOLINOS Y DOSIFICACION.

La molienda se efectúa por un proceso de vía húmeda, y se desarrolla en 5 molinos, de los cuales cuatro son para moler la piedra caliza y uno para darle a la suspensión de barro la finura adecuada.

Los molinos son de 2 compartimentos con las siguientes características:

Marca NEWELLS

Motor marca Metropolitan Vickers de 800 HP, inducción sincrónica de 3000 V.

Los Molinos para moler piedra caliza tienen las siguientes características: (Molinos 1, 2, 4 y 5).

	1er. comp.	2do. comp.
Díámetro interior:	2.08 m	2.14 m
Altura de bolas:	0.785 m	0.80 m
Altura libre:	1.295 m	1.34 m
Longitud:	6.00 m	5.66 m
Carga de Bolas:	30 000 kg	30 000 kg

Detalle de la carga:

Tamaño de Bola:

Díámetro:	89 mm	14 000 kg
	76.3 mm	10 000 Kg
	63.5 mm	<u>6 000 kg</u>
		30 000 kg

25.4 mm 14 500 kg

22.5 mm 15 500 kg

30 000 kg

Carga total de molino: 60 toneladas  
 Velocidad del molino: 21.8 r.p.m. a 50 ciclos  
 Velocidad crítica media: 29.2 r.p.m.  
 Velocidad crítica media: 75 %

El diafragma que separa los compartimentos 1o. y 2do., consta de 12 placas con 17 ranuras de 4.8 mm de abertura.

El molino para dar la finura adecuada al barro tiene las mismas características dimensionales y de velocidad, la variación estriba en la carga de bolas, pues el material es de diferente dureza.

	1er. comp.	2do. comp.
Carga de Bolas:	30 000 kg	29 000 kg
Tamaño de Bolas:		
Diámetro:	89.0 mm	9 000 kg
	63.5 mm	6 000 kg
	38.2 mm	10 000 kg
	31.8 mm	<u>5,000 kg</u>
		30 000 kg
	25.4 mm	29 000 kg

Carga total del molino: 59 toneladas.

#### DOSIFICACION.

Los molinos (1, 2, 4 y 5) para moler la piedra caliza reciben una dosificación promedio de 28 toneladas por hora y con una granulometría media de 1.25 cm.

El molino ( 3 ) para dar al barro la finura adecuada recibe una dosificación promedio de 14 toneladas por hora.

#### CALCULOS ECONOMICOS.

Los molinos para moler la piedra caliza tienen el siguiente comportamiento.

Cuando se alimenta a los molinos piedra caliza con alto contenido de  $\text{CaCO}_3$ , la finura que se obtiene es alta (91.5 % en 200 mallas) y la cantidad de agua que se requiere es baja (28.0 % de humedad). El consumo de energía es de un promedio de 19.1 Kw-hr/ton .

Si se alimenta al molino piedra caliza con bajo contenido de  $\text{CaCO}_3$ , la finura que se obtiene está por debajo de la guía que establece el laboratorio de control de calidad (guía de 86.0 %, el molino dá 78.5 % de finura en 200 mallas), además la cantidad de agua que se requiere es elevada

(36.0 % de humedad). El consumo de energía es de un promedio de 19.4 Kw-hr/ton.

El Kw-hr tiene un costo de \$ 0.18 por lo que la diferencia de costo por tonelada cuando se tiene esa diferencia en la pureza de la piedra caliza es de \$ 0.054.

Por lo que respecta al molino para dar la finura adecuada al barro, este se mantiene más o menos dentro de los márgenes de la guía, variando ocasionalmente debido a la variación de plasticidad de éste material.

La variación de condiciones para la molienda de la piedra caliza como resultado de su diferente pureza se explica fácilmente; Cuando la piedra caliza tiene bajo contenido de  $\text{CaCO}_3$  se observa lo siguiente:

a)- Da baja finura a causa de su mayor contenido de sílice, siendo este material mucho más duro de moler que Roca de  $\text{CaCO}_3$ . Para corregir la finura se hace necesario bajar alimentación al molino.

b)- Se aumenta el porcentaje de humedad en la pasta a causa de que al ser mayor el contenido de sílice y aluminio en la piedra caliza, la pasta adquiere mayor plasticidad.

El problema de estas variaciones de pureza en la

pasta de piedra caliza ( finura y humedad ), se va a reflejar principalmente en la calcinación de ese crudo, pues --ocasionará problemas y gastos extras que se verán en el --capítulo siguiente.

CAPITULO VI

CALCINACION.

## CAPITULO VI

### CALCINACION.

La calcinación del crudo para la formación del clinker, es el proceso unitario dentro de la fabricación del cemento, que requiere más supervisión y control, pues es en ésta donde se ven más marcadas las variaciones que se tengan en el crudo desde el punto de vista económico.

#### a)- GENERALIDADES.

Las reacciones por medio de las cuales se pasa del crudo al clinker, se llevan a efecto en un horno. Los Hornos que más se usan actualmente son los hornos cilíndricos. Estos son un cilindro metálico inclinado, forrado interiormente con tabique refractario de diferente calidad, dependiendo ésta de la temperatura que se tiene en la zona en que se colocará. El horno gira con una velocidad variable entre 30 y 70 revoluciones por hora. Esta velocidad la varía el operador de acuerdo a las condiciones de operación.

De las reacciones que se llevan a efecto duran-

te la calcinación se vieron en el primer capítulo, pero de una forma más concreta se pueden resumir de la siguiente manera:

100 °C Evaporación del agua libre.

450 °C Evaporación del agua de combinación del Barro.



900 °C Descarbonatación.



900 - 1400 °C Reacción entre Caliza y Barro.

a)- Formación de  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

b)- Formación de  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$

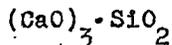
c)- Formación de  $(\text{CaO})_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$

d)- Descomposición de:  $(\text{CaO})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

e)- Formación de:



f)- Formación de:



Las variaciones de temperatura en función de la longitud del horno y las fases que se presentan se observan en el diagrama 6-1.

Uno de los factores que influyen en forma directa sobre la calcinación es la quemabilidad que tenga el crudo. La Quemabilidad se define como el grado de facilidad de combinación expresado en forma de temperatura de la mezcla cruda. Se puede determinar practicamente en un horno de laboratorio. Los factores que influyen en la quemabilidad son de tipo Químico y Físico.

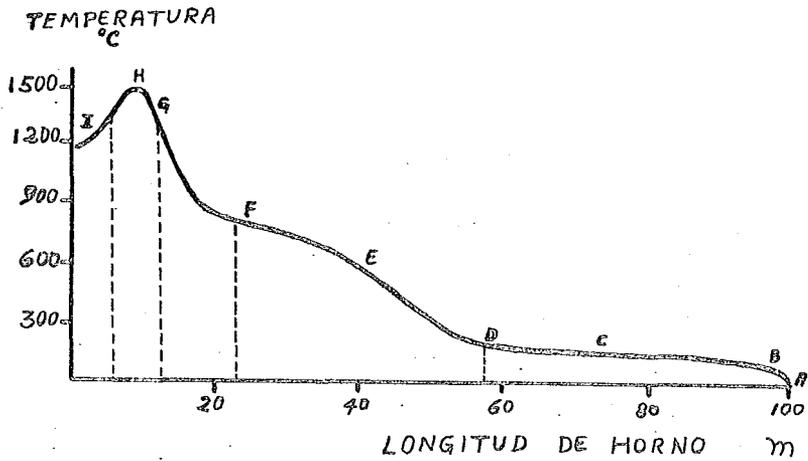
Dentro de los factores Químicos se encuentra:

a)- Factor Cal de Saturación.- Se define como la relación en porcentaje de la cantidad de calcio total expresada como óxido de calcio contenida en la mezcla cruda y la cantidad teórica de cal necesaria para combinar los óxidos, ácidos de sílice, fierro y aluminio.

$$F.C.S! = \frac{100 \text{ CaO}}{1.8 \text{ SiO}_2 + 1.2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

Un factor de cal de Saturación alto (98% ) nos indica una mezcla cruda más difícil de calcinar, que requiere una mayor cantidad de calor para la reacción:





- A.- Alimentación de horno.
- B.- Evaporación de agua.
- C.- Material seco.
- D.- Comienza la deshidratación del barro.
- E.- Barro deshidratado.
- F.- Comienza la descarbonatación.
- G.- Descarbonatación completa.
- H.- Temperatura de clinkerización.
- I.- Cal libre se mantiene constante.

DIAGRAMA 6 - 1

Se verifica más completamente, dando por resultado un clínker más rico en silicato tricálcico. El diagrama 6-2 muestra la temperatura en función del factor cal de saturación.

b)- La relación sílice.

$$\frac{S}{R} = \frac{SiO_2}{R_2O_3} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

La sílice y el aluminio actúan como fundentes formando una fase líquida incipiente que favorece la relación de formación del silicato tricálcico. El porcentaje de esta fase es también función de la cantidad de álcalis y del magnesio en menor escala, así como de la temperatura, según Bogue las fórmulas son las siguientes:

$$T = 1338 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L = 8.5 A + 5.22 F + MgO + Alc. \quad \frac{A}{F} = 1.38$$

$$T = 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$L = 2.95 A + 2.3 F + MgO + Alc.$$

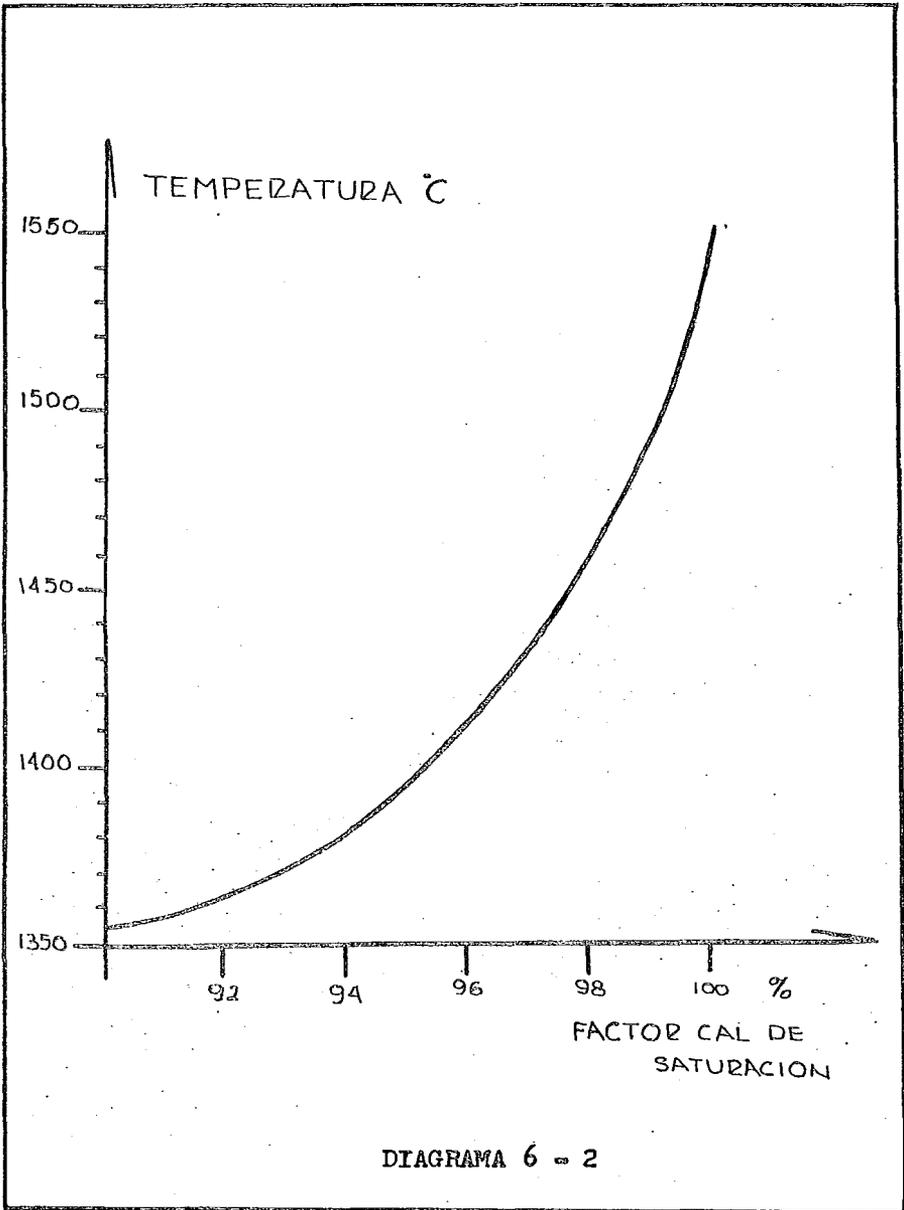
$$T = 1450 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$L = 3.0 A + 2.25 F + MgO + Alc.$$

$$A = Al_2O_3$$

$$F = Fe_2O_3$$

$$L = \% \text{ de fase líquida.}$$



La variación de esta relación con la temperatura sigue un comportamiento similar al del factor cal de saturación, es decir, al disminuir la relación sílice y por consiguiente aumentar la cantidad de fundentes, la temperatura de combinación baja. En conclusión, esta relación determina la cantidad de fase líquida. El diagrama 6-3 muestra esta relación.

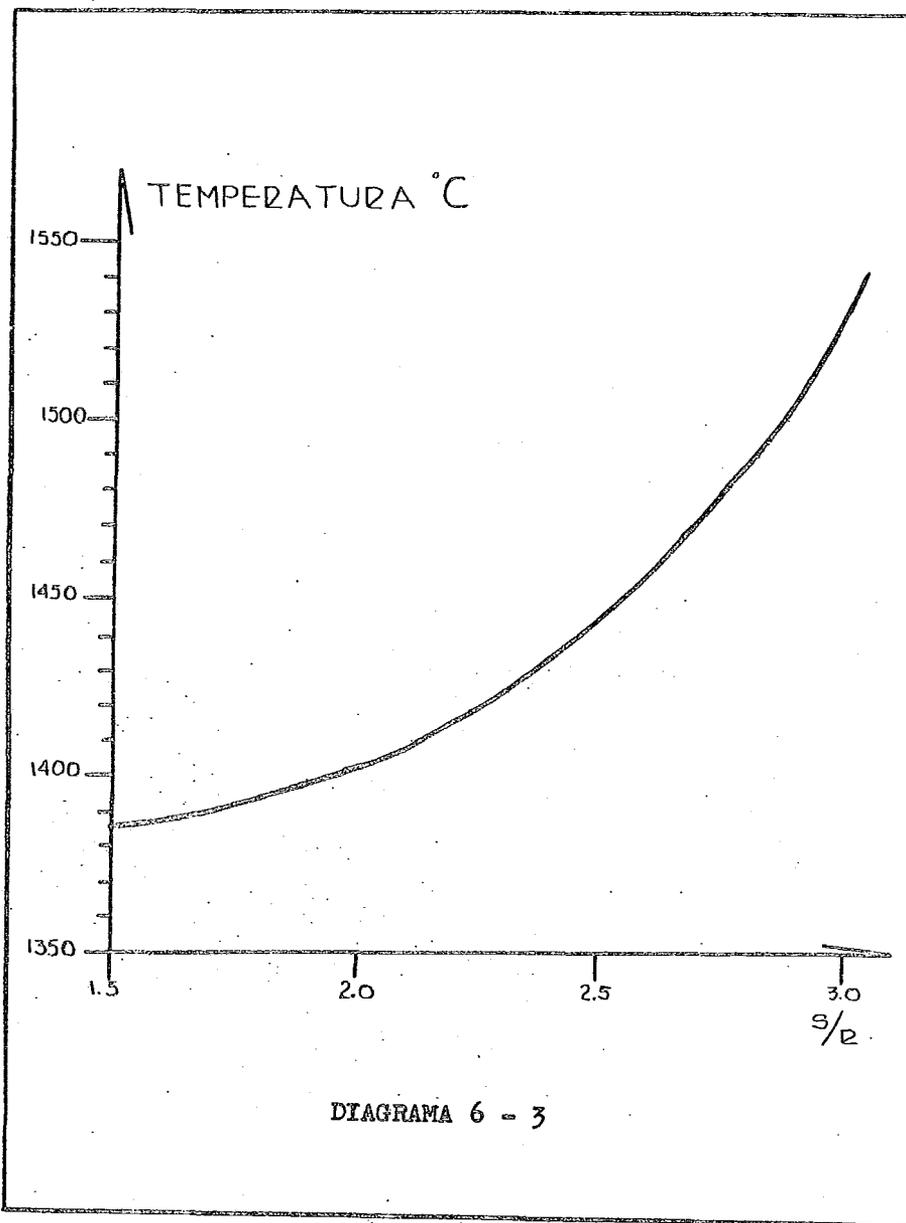
C)- Relación Alúmina-óxido Férrico.

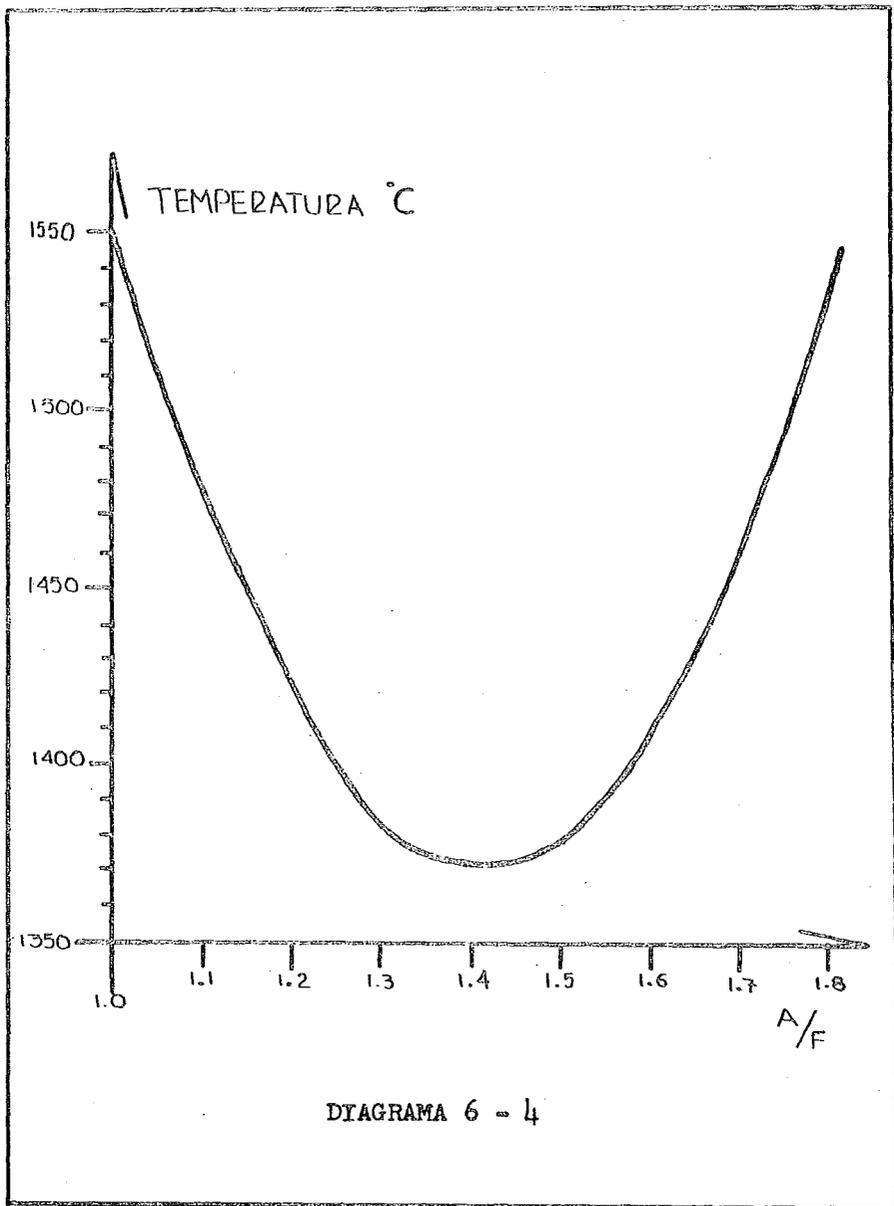
$$\frac{A}{F} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

La alúmina y el óxido férrico tienen diferentes comportamientos como fundentes, mientras que la alúmina fundida es viscosa y por lo tanto también la fase líquida que forma, el óxido férrico por el contrario, la hace más fluida a la fase líquida, favoreciendo las reacciones posteriores. En el diagrama 6-4 se ve la variación de temperatura con respecto a esta relación.

El factor físico que altera la quemabilidad es casi exclusivamente la finura.

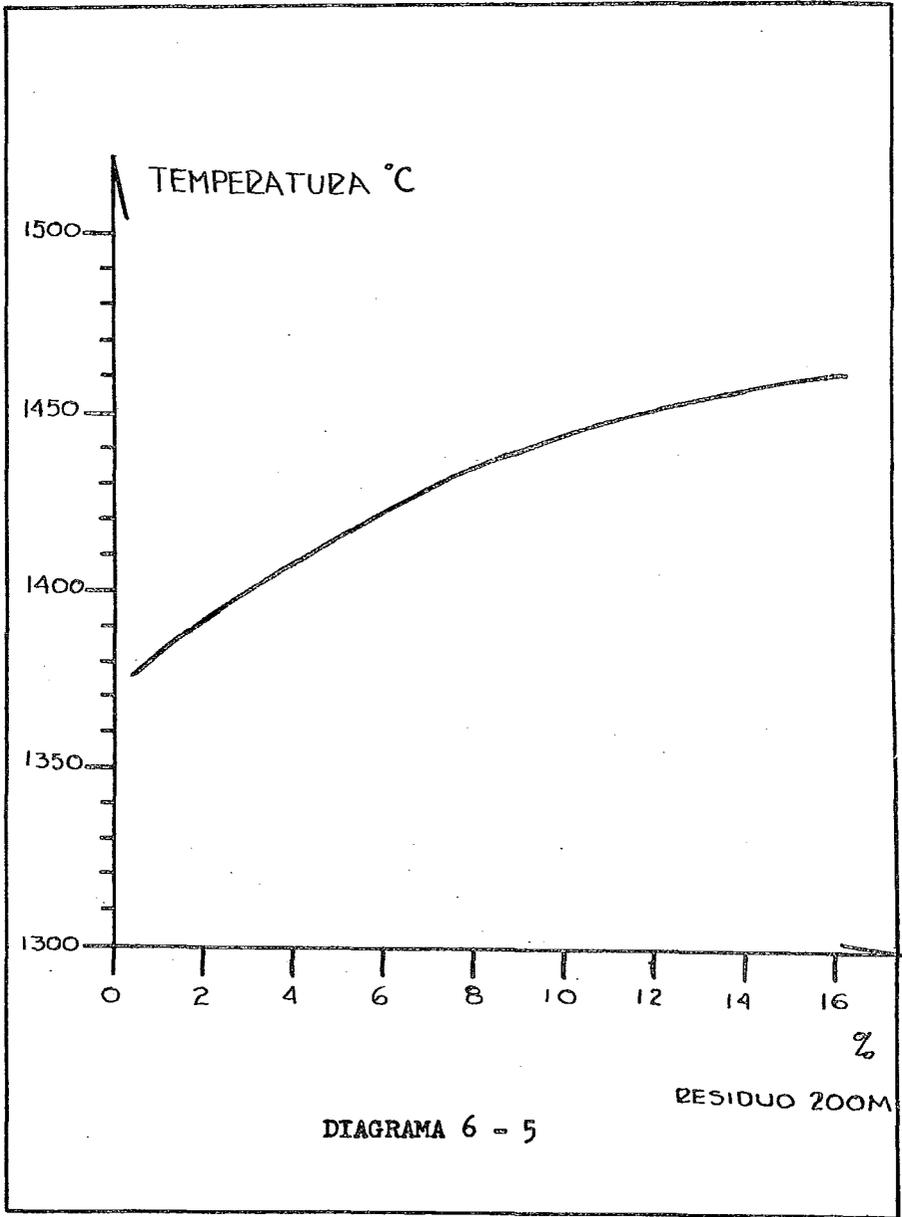
Una finura alta favorece la combinación química ante las partículas, bajando por lo tanto la temperatura de clinkerización; cuando los materiales están finamente divididos se logra un mayor porcentaje de silicato tricálcico.





en el clinker, para una misma temperatura de combinación. -- El diagrama 6-5 muestra una curva típica de la influencia de la finura, expresada en residuo de 200 mallas por pulgada -- cuadrada sobre la temperatura de clinkerización para una mezcla de características químicas constantes.

Cuando se expresa la finura como función de un residuo en una malla determinada, generalmente 200, la especificación es incompleta ya que lo que se sabe es el porcentaje de particular que pasan o dejan de pasar una abertura determinada pero no se sabe que tan grandes son las partículas del residuo ó que tan pequeñas son las que pasan a través de la malla. A pesar de que una finura menor de 200 mallas representaría una mejor combinación del crudo, las partículas que más influyen en la calidad del clinker son las gruesas, ya que por ser demasiado grandes ó de porcentajes alto, será difícil que se combinen y aparecerán el clinker como cal ó sílice libre, razón por la cual el laboratorio debe controlar la finura de 50 y 100 mallas y cuyos límites variarán -- dependiendo si el residuo es silíceo ó calcáreo, pero generalmente están entre 2.0 a 2.5 en 100 mallas y 0.3 a 0.5 % -- en 50 mallas.



## B)- BALANCES TERMICOS.

Los balances térmicos en este caso específico - se desarrollan para cuando se tiene una variación de 1.0 % de Carbonato de calcio en el crudo, pues estadísticamente - se ha visto que esta es la variación normal que se tiene en el crudo en el proceso.

Para poder desarrollar estos balances térmicos - se prepararon en el laboratorio 2 crudos, uno con 77.0 % de Carbonato de calcio y otro con 78.0 %, usando para ambos de una misma muestra de pasta de caliza y una misma muestra de pasta de barro, perfectamente homogeneizadas ambas.

Con cada uno de los crudos se hicieron nodulos - y se calcinaron separadamente, pero de forma semejante con una flama equivalente a la que se tiene en los hornos rotatorios de la planta; del clinker perla así formado se hicieron análisis respectivos para cada uno de ellos, y de estos análisis se partió para el balance térmico correspondiente - a cada uno de los crudos.

El análisis de la caliza y del barro usado para formación de los crudos fué:

	<u>Caliza</u> <u>En porciento</u>	<u>Barro</u> <u>en Porciento</u>
CaO	51.2	12.0
SiO <sub>2</sub>	5.7	50.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	14.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7	3.7
MgO	0.4	4.0
P.I.	<u>41.4</u>	<u>13.0</u>
Total:	99.9	97.3

BALANCE TERMICO PARA EL CRUDO CON 77.0 % DE CaCO<sub>3</sub>

El análisis en porciento del clinker obtenido de este crudo fué:

CaO	68.28	{	CaO comb. = 66.78
			CaO libre = 1.50
SiO <sub>2</sub>	22.30		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.85		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.00		
MgO	1.70		
R.I.	0.20		
P.I.	<u>0.40</u>		
Total:	99.73		

Como para la calcinación se usa como combustible

el gas natural, se tiene como composición promedio:

Metano	91.8 % en vol.
Etano	6.9 % en vol.
Propano	1.3 % en vol.

Crudo teorico para 1 kilogramo de clinker.

$$\text{CaCO} = 0.6828 (100/56) = 1.2188 \text{ kg.}$$

$$\text{Caolín} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot [(\text{SiO}_2)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{Caolín} = \frac{0.0485 (258)}{102} = 0.1228 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 = \frac{0.2230 - 0.1228 (2 \text{ SiO}_2)}{(\text{SiO}_2)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{SiO} = 0.2230 - 0.1228 \left( \frac{120}{258} \right) = 0.166 \text{ kg}$$

Por lo tanto el crudo teórico será:

CaCO <sub>3</sub>	.....	1.219 kg
Caolín	.....	0.123
SiO <sub>2</sub>	.....	0.166
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	0.020
MgO	.....	0.017
Total	.....	1.545 kg

Siendo 1.545 kilogramos de crudo necesarios para obtener un kilogramo de clinker.

Calor de formación del clinker:

a) -- Para calentar la pasta de 0. a 450 °C.

$$dQ = m C_p dT$$

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad \text{Kcal/kg mol.}$$

$$Q = (m/PM) \left[ aT + \frac{bT^2}{2} - \frac{c}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$C_{p_{CaCO_3}} = 19.68 + 0.01189T - 307600 T^{-2}$$

$$C_{p_{CaO}} = 10.00 + 0.00484 T - 108000 T^{-2}$$

$$C_{p_{SiO_2}} = 12.80 + 0.00447 T - 302000 T^{-2}$$

$$C_{p_{Fe_2O_3}} = 24.72 + 0.01604 T - 423400 T^{-2}$$

$$C_{p_{MgO}} = 10.86 + 0.001197 T - 208700 T^{-2}$$

$$T_2 = 723 \text{ } ^\circ\text{K}, \quad T_1 = 273 \text{ } ^\circ\text{K}, \quad T_2 - T_1 = 450 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 4.58 \times 10^5$$

$$\text{CaCO}_3 : \frac{1.219}{100} \left( 19.68 \cdot 450 + \frac{0.01189 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{307600}{450} \right)$$

$$= 149.34 \text{ Kcal.}$$

$$\text{CaOHn} : 0.123 \cdot 0.280 \cdot 450 = 15.48 \text{ Kcal.}$$

$$\text{SiO}_2 : \frac{0.166}{60} \left( 12.80 \cdot 450 + \frac{0.00447 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{302000}{450} \right)$$

$$= 20.6 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \frac{0.020}{159} \left( 24.72 \cdot 450 + \frac{0.01604 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{423400}{450} \right)$$

$$= 1.93 \text{ Kcal.}$$

$$\text{MgO} : \frac{0.017}{40} \left( 10.86 \cdot 450 + \frac{0.00119 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{208700}{450} \right)$$

$$= 2.37 \text{ Kcal.}$$

CaCO <sub>3</sub>	.....	149.34 Kcal.
CaOHn	.....	15.48
SiO <sub>2</sub>	.....	20.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	1.93
MgO	.....	<u>2.37</u>
Total.	.....	189.72

b) - Para la deshidratación del CaOHn.

$$0.123 \cdot 233 = 28.66 \text{ Kcal.}$$

c) - Para calentar la mezcla de 450 a 900 °C

$$T_2 = 1173 \text{ }^\circ\text{K} , \quad T_1 = 723 \text{ }^\circ\text{K} , \quad T_2 - T_1 = 450 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 8.33 \times 10^5$$

$$\text{CaCO}_3 : \frac{1.219}{100} \left( 19.68 \cdot 450 + \frac{0.01189 \cdot 8.33 \cdot 10^5}{2} + \frac{307600}{450} \right)$$

$$= 176.50 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Metacaolín: } 0.1058 \left( 0.259 \cdot 900 - 0.238 \cdot 450 \right) = 13.33$$

$$\text{SiO}_2 \quad \frac{0.166}{60} \left( 12.80 \cdot 450 + \frac{0.00447 \cdot 8.33 \cdot 10^5}{2} + \frac{302000}{450} \right)$$

$$= 22.91 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \frac{0.020}{159} \left( 24.72 \cdot 450 + \frac{0.01604 \cdot 8.33 \cdot 10^5}{2} + \frac{423400}{450} \right)$$

$$= 2.35 \text{ Kcal.}$$

$$\text{MgO} : \frac{0.017}{40} \left( 10.86 \cdot 450 + \frac{0.00197 \cdot 8.33 \cdot 10^5}{2} + \frac{208700}{450} \right)$$

$$= 2.47 \text{ Kcal.}$$

$$\text{CaCO}_3 \quad \dots\dots\dots 176.50 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Metacaolín} \quad \dots\dots\dots 13.33$$

$$\text{SiO}_2 \quad \dots\dots\dots 22.91$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \dots\dots\dots 2.35$$

$$\text{MgO} \quad \dots\dots\dots 2.47$$

$$\text{Total} \quad \dots\dots\dots \underline{217.56}$$

d).- Para la descarbonatación.

$$1.219 \cdot 398 = 485.16 \text{ Kcal.}$$

e).- Para el calentamiento de 900 a 1400 °C.

$$T_2 = 1673 \text{ }^\circ\text{K}, T_1 = 1173 \text{ }^\circ\text{K}, T_2 - T_1 = 500 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 1.423 \times 10^6$$

$$\begin{aligned} \text{CaO} &: \frac{0.6828}{56} \left( 10.00 \cdot 500 + \frac{0.00484 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{108000}{500} \right) \\ &= 105.44 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Metacaolín: } 0.1058 & \left( 0.27 \cdot 1400 - 0.26 \cdot 900 \right) \\ &= 15.23 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 &: \frac{0.166}{60} \left( 12.80 \cdot 500 + \frac{0.00447 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{302000}{500} \right) \\ &= 28.14 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &: \frac{0.020}{159} \left( 24.72 \cdot 500 + \frac{0.01604 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{423400}{500} \right) \\ &= 3.03 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{MgO} &: \frac{0.017}{40} \left( 10.86 \cdot 500 + \frac{0.001197 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{208700}{500} \right) \\ &= 2.83 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

CaO	.....	105.44	Kcal.
Metacaolín	.....	15.23	
SiO <sub>2</sub>	.....	28.14	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	3.03	
MgO	.....	<u>2.83</u>	
Total	.....	154.67	

f)- Efecto endotérmico de formación de clinker.

$$Q_f = [Q_{\text{clinker}} - Q_{\text{C}_3\text{S}}] 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q_f = (0.263 \cdot 1400 - 0.247 \cdot 1400)$$

$$= 22.4 \text{ Kcal.}$$

TOTAL DE CALOR CEDIDO:

a)-	.....	189.72	Kcal.
b)-	.....	28.66	
c)-	.....	217.56	
d)-	.....	485.16	
e)-	.....	154.67	
f)-	.....	<u>22.40</u>	
TOTAL	.....	1098.17	

CALOR RECUPERADO.

Es necesario calcular los compuestos potenciales del clinker por medio de las fórmulas de Bogue:

$$C_3S = 4.07 (CaO_{total} - CaO_{libre}) - 7.60(SiO_2) - 6.72(Al_2O_3) - 1.43(Fe_2O_3)$$

$$C_2S = 2.87(SiO_2) - 0.754(C_3S)$$

$$C_3A = 2.65(Al_2O_3) - 1.69(Fe_2O_3)$$

$$C_4AF = 3.043(Fe_2O_3)$$

Substituyendo valores:

$$CaO_{total} = 68.28, \quad CaO_{libre} = 1.50$$

$$C_3S = 4.07(66.78) - 7.60(22.30) - 6.72(4.85) - 1.43(2.00) = 66.87$$

$$C_2S = 2.87(22.30) - 0.754(66.87) = 13.59$$

$$C_3A = 2.65(4.85) - 1.69(2.00) = 9.47$$

$$C_4AF = 3.043(2.00) = 6.08$$

a)- Efecto exotérmico de formación del clinker:

$$C_3S : 111(0.6687) = 74.23 \text{ Kcal.}$$

$$C_2S : 148(0.1359) = 20.11$$

$$C_3A : 33(0.0947) = 3.13$$

$$C_4AF : 26(0.0608) = 1.58$$

$$Total : \dots\dots\dots 99.05$$

b)- Enfriamiento del clinker de 1400 a 0 °C.

$$\bar{c}_{p \text{ clinker}} = 0.261 \text{ Kcal./kg.}$$

$$Q = 1 (1400) 0.261 = 365.4 \text{ Kcal.}$$

c)- Enfriamiento del CO<sub>2</sub> de 900 a 0 °C.

$$\bar{c}_{p \text{ CO}_2} = 0.267 \text{ Kcal/kg.}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 1.219 \left( \frac{\text{CO}_2}{\text{CaCO}_3} \right) = 1.219 \left( \frac{44}{100} \right) = 0.536 \text{ kg}$$

$$Q = 0.536 (900) 0.267 = 128.8 \text{ Kcal.}$$

d)- Enfriamiento de vapor de 450 a 0 °C.

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1230 - 0.1058 = 0.017 \text{ kg.}$$

$$Q = 0.017 (350 \cdot 0.38 + 547 + 100 \cdot 10) = 28.56 \text{ Kcal.}$$

CALOR TOTAL RECUPERADO:

a)- ..... 99.05 Kcal.

b)- ..... 365.40

c)- ..... 128.80

d)- ..... 28.56

TOTAL ..... 621.81

Por lo que el calor de formación del clinker es:

$$Q_{f \text{ clinker}} = 1098.17 - 621.81 = 476.36 \text{ Kcal.}$$

BALANCE TERMICO PARA EL CRUDO CON 78.0 % de  $\text{CaCO}_3$

El análisis en por ciento del clinker obtenido de este crudo fué:

CaO	69.58	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CaO}_{\text{comb.}} = 67.63 \\ \text{CaO}_{\text{libre}} = 1.95 \end{array} \right.$
$\text{SiO}_2$	21.44	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.60	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.95	
MgO	1.65	
R. I.	0.20	
P. I.	0.40	
Total:	<u>99.82</u>	

El crudo teórico para obtener un kilogramo de clinker es :

$$\text{CaCO}_3 = 0.6958 \left( \frac{100}{56} \right) = 1.2420 \text{ kg.}$$

$$\text{Caolin: } = \frac{0.0460 (258)}{102} = 0.1164 \text{ kg}$$

$$\text{SiO}_2 = 0.2144 - 0.1164 \left( \frac{120}{258} \right) = 0.1603 \text{ kg}$$

Por lo tanto el crudo en kilogramos será:

$\text{CaCO}_3$	.....	1.2420
Caolin	.....	0.1164

SiO <sub>2</sub>	.....	0.1603
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	0.0195
MgO	.....	<u>0.0165</u>
Total :	.....	1.5547

**CALOR DE FORMACION DEL CLINKER:**

a)- Para calentar la pasta de 0 a 450 °C.

$$T_2 = 723 \text{ } ^\circ\text{K} , T_1 = 273 \text{ } ^\circ\text{K} , T_2 - T_1 = 450 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 4.58 \times 10^5$$

$$\text{CaCO}_3 : \frac{1.242}{100} \left( 19.68 \cdot 450 + \frac{0.01189 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{307600}{450} \right)$$

$$= 152.16 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Caolin: } 0.1164 \cdot 0.280 \cdot 450 = 14.67 \text{ Kcal.}$$

$$\text{SiO}_2 : \frac{0.1603}{60} \left( 12.80 \cdot 450 + \frac{0.00447 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{302000}{450} \right)$$

$$= 19.89 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0.0195}{159} \left( 24.72 \cdot 450 + \frac{0.01604 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{423400}{450} \right)$$

$$= 1.88 \text{ Kcal.}$$

$$\text{MgO: } \frac{0.0165}{40} \left( 10.86 \cdot 450 + \frac{0.00119 \cdot 4.58 \cdot 10^5}{2} + \frac{208700}{450} \right)$$

$$= 2.30 \text{ Kcal.}$$

CaCO <sub>3</sub>	.....	152.16	Kcal.
Caolín	.....	14.67	
SiO <sub>2</sub>	.....	19.89	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	1.88	
MgO	.....	2.30	
Total :	.....	190.90	

b) - Para la deshidratación del Caolín.

$$0.1164 \times 233 = 27.12 \text{ Kcal.}$$

c) - Para calentar la mezcla de 450 a 900 °C.

$$T_2 = 1173 \text{ }^\circ\text{K}, \quad T_1 = 723 \text{ }^\circ\text{K}, \quad T_2 - T_1 = 450 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 8.33 \times 10^5$$

$$\begin{aligned} \text{CaCO}_3 &: \frac{1.242}{100} \left( 19.68 \times 450 + \frac{0.01189 \times 8.33 \times 10^5}{2} + \frac{307600}{450} \right) \\ &= 179.83 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\text{Metacaolín: } 0.1001 ( 0.259 \times 900 - 0.238 \times 450 ) = 12.61 \text{ Kcal}$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 &: \frac{0.1603}{60} \left( 12.80 \times 450 + \frac{0.00447 \times 8.33 \times 10^5}{2} + \frac{302000}{450} \right) \\ &= 22.13 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3 &: \frac{0.0195}{159} \left( 24.72 \times 450 + \frac{0.01604 \times 8.33 \times 10^5}{2} + \frac{423400}{450} \right) \\ &= 2.29 \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

$$\text{MgO: } \frac{0.0165}{40} \left( 10.86 \cdot 450 + \frac{0.001197 \cdot 8.33 \cdot 10^5}{2} + \frac{208700}{450} \right)$$

$$= 2.40 \text{ Kcal.}$$

CaCO <sub>3</sub>	.....	179.83	Kcal.
Metacaolín	.....	12.61	
SiO <sub>2</sub>	.....	22.13	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	2.29	
MgO	.....	<u>2.40</u>	
Total :	.....	219.26	

d)- Para la descarbonatación.

$$1.242 \cdot 398 = 494.32 \text{ Kcal.}$$

e)- Para el calentamiento de 900 a 1400 °C.

$$T_2 = 1673 \text{ }^\circ\text{K} , T_1 = 1173 \text{ }^\circ\text{K} , T_2 - T_1 = 500 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_2^2 - T_1^2 = 1.423 \times 10^6$$

$$\text{CaO: } \frac{0.6958}{56} \left( 10.00 \cdot 500 + \frac{0.00484 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{108000}{500} \right)$$

$$= 107.45 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Metacaolín: } 0.1001 ( 0.27 \cdot 1400 - 0.26 \cdot 900 )$$

$$= 14.42 \text{ Kcal.}$$

$$\text{SiO}_2: \frac{0.1603}{60} \left( 12.80 \cdot 500 + \frac{0.00447 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{302000}{500} \right)$$

$$= 27.18 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \frac{0.0195}{159} \left( 24.72 \cdot 500 + \frac{0.01604 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{423400}{500} \right)$$

$$= 2.95 \text{ Kcal.}$$

$$\text{MgO} : \frac{0.0165}{40} \left( 10.86 \cdot 500 + \frac{0.001197 \cdot 1.423 \cdot 10^6}{2} + \frac{208700}{500} \right)$$

$$= 2.75 \text{ Kcal.}$$

$$\text{CaO} \quad \dots\dots\dots 107.45 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Metacaolín} \quad \dots\dots\dots 14.42$$

$$\text{SiO}_2 \quad \dots\dots\dots 27.18$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \dots\dots\dots 2.95$$

$$\text{MgO} \quad \dots\dots\dots 2.75$$

f) - Efecto endotérmico de formación del clinker.

$$Q_f = [q_{\text{clinker}} - q_{\text{C}_3\text{S}}] 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q_f = (0.263 \cdot 1400 - 0.247 \cdot 1400) = 22.4 \text{ Kcal.}$$

Por lo que :

TOTAL DE CALOR CEDIDO.

a)-	.....	190.90	Kcal.
b)-	.....	27.12	
c)-	.....	219.26	
d)-	.....	494.32	
e)-	.....	154.75	
f)-	.....	22.40	
Total	.....	1108.75	

CALOR RECUPERADO.

$$C_3S = 4.07(67.23) - 7.60(21.44) - 6.72(4.60) =$$

$$= 1.43(1.95) = 78.61$$

$$C_2S = 2.87(21.44) - 0.754(78.61) = 2.26$$

$$C_3A = 2.65(4.60) - 1.69(1.95) = 8.89$$

$$C_4AF = 3.043(1.95) = 5.93$$

a)- Efecto exotérmico de formación del clinker.

$C_3S$ :	111 (0.7861)	=	87.25	Kcal.
$C_2S$ :	148 (0.0226)	=	3.34	
$C_3A$ :	33 (0.0889)	=	2.93	
$C_4AF$ :	26 (0.0593)	=	1.54	
Total:	.....		95.06	

b)- Enfriamiento del clinker de 1400 a 0 °C.

$$\bar{c}_{p \text{ clinker}} = 0.261 \text{ Kcal/kg}$$

$$Q = 1(1400)0.261 = 365.4 \text{ Kcal.}$$

c)- Enfriamiento del CO<sub>2</sub> de 900 a 0 °C.

$$\bar{c}_{p \text{ CO}_2} = 0.267 \text{ Kcal./kg.}$$

$$Q = 0.540(900)0.267 = 129.76 \text{ Kcal.}$$

d)- Enfriamiento de vapor de 450 a 0 °C.

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1164 - 0.1001 = 0.0163 \text{ kg}$$

$$Q = 0.0163 ( 350 \cdot 0.38 + 547 + 100 \cdot 10 ) = 27.38 \text{ Kcal.}$$

CALOR TOTAL RECUPERADO:

a)- ..... 95.06 Kcal.

b)- ..... 365.40

c)- ..... 129.76

d)- ..... 27.38

TOTAL : ..... 617.60

Por lo que el calor de formación del clinker es:

$$Q_{f \text{ clinker}} = 1108.75 - 617.60 = 491.15 \text{ Kcal.}$$

Siendo la diferencia en Kilocalorías por Kilogramo de clinker formado por las pastas con 78.0 y 77.0 por ciento de  $\text{CaCO}_3$ , de:

$$Q_{\text{f}} \text{clinker de crudo con } 78.0 \% \text{ CaCO}_3 = 491.15$$

$$Q_{\text{f}} \text{clinker de crudo con } 77.0 \% \text{ CaCO}_3 = 476.36$$

$$\text{Diferencia} \dots\dots\dots 14.79$$

Lo cual representa una diferencia por tonelada de clinker de:  $14.79 \times 1000 = 14\ 790$  Kcal/Ton. de Clinker

El poder calorífico bruto del gas que se emplea como combustible para la calcinación es de  $9370 \text{ Kcal/m}^3$  a una presión de  $1 \text{ kg/cm}^2$  y  $20^\circ \text{C}$ . El costo del gas es de \$ 0.111 por metro cúbico a esas mismas condiciones y teniendo en cuenta que la producción anual de la planta es de 750 000 toneladas de clinker, la diferencia en costo de producción en el proceso de calcinación por la única variación de 1.00 % en el  $\text{CaCO}_3$  del crudo, representa:

$$\frac{750000 \text{ Ton.} \times 14790 \text{ Kcal/Ton} \times 0.111 \text{ \$/m}^3 \text{ de gas}}{9370 \text{ Kcal/m}^3 \text{ de gas}}$$

$$= \$ 131,405.28$$

$$= \$ 131,405.28$$

Para los cálculos de los balances térmicos no se tomó en cuenta el por ciento de humedad que lleva cada uno

de los crudos, pues aunque el sistema de la plan  
ta es un sistema de proceso húmedo, para ambos crudos es ---  
practicamente igual el porcentaje de humedad que llevarían -  
en el proceso.

Los cálculos para determinar el costo de evapo -  
ración del agua durante la calcinación de la pasta cruda son  
los siguientes:

Presión Atmosférica:	585 mm H <sub>2</sub> O
Vacío en el Horno:	-10 mm H <sub>2</sub> O
Presión Absoluta:	575 mm H <sub>2</sub> O, t = 85 °C
Entalpia de evaporación:	558 Kcal/kg
Entalpia de vapor:	633 Kcal/kg

Se toma como base 1 tonelada de crudo (pasta).

1 % de agua = 10 kg de agua.

El calor necesario para evaporar 10 kg de agua es:

$$Q = 633 \text{ Kcal/kg} \times 10 \text{ kg} = 6330 \text{ Kcal.}$$

El gas necesario para evaporar esa agua es:

$$\text{Gas} = \frac{6330}{9370} = 0.67556 \text{ m}^3$$

Siendo el costo de:

$$C = 0.67556 \text{ m}^3 \times 0.111 \text{ \$/m}^3 = 0.075$$

De lo que resulta:

$$C = 0.075 (A)$$

Siendo en esta ecuación:

(A) = Por ciento de Humedad en la pasta.

C = Costo para evaporar ese por ciento de Humedad. (en pesos por tonelada de pasta).

#### AHORRO EN TABIQUE REFRACTARIO.

La distribución del tabique refractario en el interior de un horno va de acuerdo a las características que va adquiriendo el crudo durante su calcinación en su paso a través del horno.

Las diferentes clases de tabique refractario que se usan son:

Zona de precalentamiento o secado.- En esta zona se usa tabique refractario de baja alúmina (40 %), pues la temperatura máxima es de 980 °C, la abrasión es moderada y el choque térmico es moderado.

Zona de precalcinación.- Como la temperatura --

máxima que se tiene en esta zona es de 1315 °C, la abrasión es más severa que en la zona anterior y el choque térmico es más fuerte, el tabique que se usa es el de alta alúmina ---- (70 %).

Zona de Calcinación.- En esta zona la temperatura máxima de trabajo es de 1600 °C, el ataque químico es --- fuerte lo mismo que la escorificación y la abrasión es severa, por lo cual el tabique refractario que se usa es el básico ó sea el de alto contenido de óxido de magnesio (75 %).

Zona de enfriamiento.- La temperatura máxima en esta zona es de 1370 °C, la abrasión es mucho muy fuerte y hay tendencia a la disgregación del tabique refractario, por lo que el tabique que se usa es el de alta alúmina (70 %).

Las características físicas y químicas de las --- diferentes clases de tabique refractario son:

	<u>Básico.</u>	<u>Alta Alúmina.</u>	<u>Baja Alúmina.</u>
Densidad. g/cm <sup>3</sup> :	2.80	2.35	2.10
Porosidad. %	20.8	24.0	15.4
Resistencia a la compresión kg/cm <sup>2</sup>	704	601	499
Expansión arriba de 800°C. en porciento	0.60	0.50	0.45

Análisis Químico en porciento

MgO	75.0	---	---
CaO	1.5	0.5	3.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	70.0	40.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	1.5	2.0
FeO	3.3	---	---
SiO <sub>2</sub>	3.9	28.0	55.0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	---	---

En un horno de 115 metros de largo con un diámetro de 3.5 metros en la zona de calcinación y 3.0 metros en el resto del horno, tiene una zona de cadenas para aumentar el área expuesta por la pasta al paso de gases efluentes de 15 m de longitud, una zona de secado y descarbonatación de 60 metros, una zona de precalcinación de 20 metros, una zona de calcinación de 15 metros y una zona de enfriamiento de 5 metros.

Para forrar la zona de secado y descarbonatación son necesarios 600 círculos y cada círculo se forma con 41 piezas, por lo tanto el número total de tabiques de baja alúmina es de 24600. Cada tabique cuesta \$ 12.00, por lo que el costo total de esa zona es de \$ 295 200.00. Para la zona de precalcinación son necesarios 200 círculos, ca-

da círculo con 41 piezas, por lo que el número total de -- piezas para esa zona es de 8200. Cada tabique refractario de alta alúmina cuesta \$ 22.00, resultando el costo del fo-- rro de la zona de \$ 180 400.00. Para ferrar la zona de -- Calcinación son necesarios 67 círculos, llevando cada cír-- culo 122 piezas, el número total de piezas es de 8174. -- Cada tabique básico cuesta \$ 31.50, resultando el costo -- del forro de la zona de \$ 257 481.00. Para ferrar la zo-- na de enfriamiento son necesarios 50 círculos, cada círcu-- lo con 41 piezas, siendo el número total de piezas de --- 2050; el costo del tabique alta alúmina es de \$ 22.00, por lo que el costo del forro de la zona es de \$ 45 100.00.

Durante la operación del horno se forma en la -- zona de calcinación un contraforro de material fundido, -- este material no solo está adherido al tabique básico, si-- no que está fundido con el tabique mismo. La longitud de la sección de contraforro depende de la cantidad de fase -- líquida que se forma durante la calcinación de la mezcla -- cruda. La zona de calcinación se desplazará hacia adelan-- te ó hacia atrás del horno según la fase líquida sea menor ó mayor. Cada vez que hay un desplazamiento de la zona de calcinación, la sección de contraforro que queda fuera de ella se desprende y arranca entre 1.0 y 1.5 cm del tabique, el grosor del tabique es de 15.24 cm; cuando el tabique tie

ne un grosor de 5 centímetros empiezan a aparecer en el exterior de la coraza del horno manchas térmicas las cuales ocasionan deformaciones en ésta.

Practicamente se ha observado que con las variaciones constantes en el  $\text{CaCO}_3$  que se tienen en el crudo y por consiguiente en la fase líquida que se forma, la duración del tabique refractario de la zona de calcinación varía entre 40 y 50 días, mientras que si esa variación se elimina a lo máximo la duración del tabique refractario es de 150 a 200 días. Por lo tanto cuando hay variaciones en el  $\text{CaCO}_3$  del crudo, hay que cambiar de 6 a 7 veces el tabique de la calcinación. Si se elimina la variación de  $\text{CaCO}_3$  en el crudo el cambio de tabique refractario será de 2 veces al año.

La diferencia mínima es por lo tanto de 4 veces el cambio de forro de la zona de calcinación, representando ello un costo de \$ 1 031 364.00 de puro tabique refractario a ello hay que sumarle el costo de mano de obra y la cantidad de clinker que se deja de producir por la parada del horno.

Para cada cambio de tabique de la zona de calcinación el tiempo necesario es de 5 días, trabajándose 3 tur

nos al día de 8 horas y con 7 hombres por turno, representando ello un total de 840 horas-hombre. El costo de cada hora hombre es de \$ 10.00, por lo que el costo de mano de obra para cada cambio es de \$ 8 400.00, de donde la diferencia de 4 cambios de tabique refractario representa un ahorro de \$ 33,600.00 .

Por la diferencia de las 4 paradas para el cambio de tabique refractario, que hacen un total de 20 días, se dejó de producir 8 000 toneladas de clinker, pues el horno dá una producción de 400 toneladas por día.

Los cálculos anteriores se hacen solo para un horno pero la planta en que se desarrolló el presente trabajo consta de 5 hornos.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES.

## CAPITULO VII

### CONCLUSIONES.

Son varios los aspectos que cubre el uso de la-espectrometría de Rayos X para el control químico tanto de-la materia prima como del crudo en el proceso, por tal mo-tivo los expondré por partes.

#### RAPIDEZ DE ANALISIS.

El análisis de un crudo por el método de vía --húmeda requiere un tiempo de 5 horas mínimo para la deter-minación de concentración de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ----pues las operaciones que se realizan son: fusión, disolu---ción, evaporación, separación de uno por uno de los óxidos--y su calcinación en la mufla, tara de crisoles y cálculos.

Por el método de análisis por espectrometría de rayos X el tiempo cronometrado para determinar la concen---tración de los 4 óxidos básicos en un crudo es :

TIEMPO.  
hr: min.

OPERACION.

0:00	Inicio de molienda de la muestra
0:05	Fin de molienda e inicio de prepa- ración de pastilla.
0:10	Fin de preparación de pastilla y colocación de ésta en el porta - muestras del espectrómetro.
0:13	Inicio de vacío en la cámara del espectrómetro y se colocan condi- ciones de operación para la deter- minación de $\text{SiO}_2$ .
0:25	Inicio de operación. Se esperó vacío a su máximo en la cámara. Determinación de $\text{SiO}_2$ .
0:30	Se terminó $\text{SiO}_2$ e inició $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
0:35	Se terminó $\text{Al}_2\text{O}_3$ e inició $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
0:40	Se terminó $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e inició $\text{CaO}$ .
0:45	Se terminó $\text{CaO}$ e inició cálculos.
1:00	Se terminó cálculos y reporte res- pectivo.

Hay que tomar en cuenta que un Químico usando el método de análisis por vía húmeda solo podrá hacer a la vez un máximo de 3 análisis de crudo, duplicando entonces el tiempo empleado para un análisis.

En el análisis por espectrometría de rayos X se pueden hacer en secuencia el análisis de 10 crudos, pues esa es la capacidad del portamuestras, En este caso el tiempo empleado es de dos y media veces el tiempo usado para un análisis.

Por los datos anteriores se ve que la rapidez de análisis por el método de espectrometría de rayos X es mucho mayor que con el método por vía húmeda.

#### EXACTITUD DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X.

Por los datos respectivos que se obtuvieron al comparar los análisis hechos por ambos métodos y que están expuestos en el capítulo IV, denotan que la diferencia que presentan queda completamente dentro del rango permitido por las normas, por lo tanto el método de análisis por espectrometría de rayos X es plenamente confiable.

#### CONTROL QUIMICO DEL CRUDO.

El departamento de control de calidad sufre un -

cambio inmediato en su forma de visualizar el proceso, pues el control de crudo que se alimentaba a los hornos se hacía únicamente por su contenido de  $\text{CaCO}_3$ , implicando ello una constante variación de sílice, aluminio y fierro. Controlándose el crudo por medio de análisis rápidos por espectrometría de Rayos X, el departamento de control químico buscará una estabilización de crudo por medio del Factor Cal de Saturación, resultando de ello un material más homogéneo para la calcinación y como consecuencia un aumento en la producción de los hornos.

#### ECONOMIA EN LA PRODUCCION.

Por lo expuesto en los capítulos V y VI, se deduce lo siguiente:

1.- Al controlarse la pureza de la piedra caliza al llegar a la etapa de molienda, se logra un control del porcentaje de humedad que llevara el crudo al llegar a los hornos para su calcinación; consiguiéndose con ello que la cantidad de agua que lleve la pasta cruda será la mínima necesaria para el bombeo y como consecuencia un menor gasto en combustible para evaporación de agua y por tanto un aumento en la producción de ton/hr del hormo.

2.- La eliminación de variaciones en el contenido

do de  $\text{CaCO}_3$  en el crudo trae consigo un ahorro en el gas --- empleado para su calcinación. Cuando la variación es de --- 1.0 % el ahorro anual de gas es de \$ 131 405.28 para una -- producción de 750 000 toneladas.

3.- Por medio del control del Factor Cal de Saturación se mantiene constante la fase líquida que se va a formar durante la calcinación y como consecuencia se define la zona de calcinación en el interior del horno. La zona de -- calcinación está por lo tanto protegida por el contraforro -- que forma ese mismo material y como resultado se obtiene un aumento en el tiempo de vida del tabique refractario de dicha zona.

El ahorro anual por horno como motivo del aumento del tiempo de duración del tabique refractario, es de:

Tabique refractario .....	\$	1 031 364.00
Mano de obra .....	\$	<u>33 600.00</u>
	\$	1 064 964.00

4.- La producción anual por horno que se pierde -- como consecuencia de la parada para el cambio de tabique refractario de la zona de calcinación es de: 8 000 toneladas -- de clinker.

## OTROS USOS.

Como la espectrometría de Rayos X también es aplicable para el análisis del clinker y del cemento, queda por lo tanto el beneficio para este control.

Puede emplearse el espectrómetro también para control de extracción de materia prima de las canteras.

Por tanto el espectrómetro de Rayos X pasa a ser la base para el control de calidad de materia prima, crudo, clinker y cemento.

Por los resultados obtenidos se determina que el uso de la espectrometría de rayos X para el control de calidad en la fabricación de cemento no solo es necesaria, sino que resulta indispensable en la actualidad.

## CAPITULO VIII

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bargallo Modesto  
Tratado de Química Inorganica.  
1a. Ed.  
EDITORIAL FURRUA, S.A.  
México, 1962.
- 2.- Beiser Arthur  
Conceptos de Física Moderna.  
Mc Graw - Hill Book Company, Inc.  
España, 1965.
- 3.- Bogue Robert Herman  
La Química del Cemento Portland.  
Ed. DOSSAT, S.A.  
España, 1952.

- 4.- Hougen, Watson, Ragatz  
Principios de los Procesos Químicos.  
Vol. I  
Ed. Reverté, S.A.  
México, 1964.
- 5.- Otto Labahn  
Prontuario del Cemento.  
3a. Ed.  
Editores Técnicos Asociados, S.A.  
España, 1966.
- 6.- Papadakis M. y Vénuañ M.  
Fabricación, Características y Aplicación de los  
Diversos Tipos de Cemento.  
1a. Ed.  
Editores Técnicos Asociados, S.A.  
España, 1968.
- 7.- Perry, Chilton, Kirkpatrick  
Chemical Engineers' Handbook.  
Fourth Edition  
Mc Graw - Hill Book Company  
New York, 1963.
- 8.- Taylor H.F.W.  
La Química de los Cementos.  
Ed. URMO  
España, 1967.