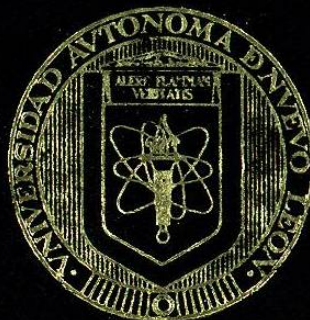


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



CARACTERIZACION DE COSTRAS Y ANILLOS
EN HORNOS ROTARIOS DE CEMENTO

POR

YADIRA GONZALEZ CARRANZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
con especialidad en INGENIERIA CERAMICA

TM

Z5521

FCQ

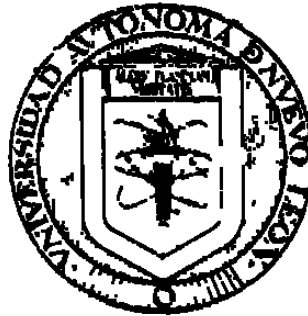
1999

G6



1020129205

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



CARACTERIZACION DE COSTRAS Y ANILLOS
EN HORNOS ROTARIOS DE CEMENTO

POR

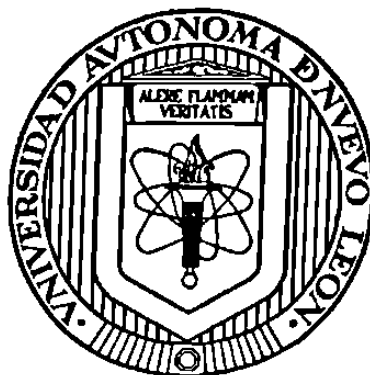
YADIRA GONZALEZ CARRANZA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS
con especialidad en INGENIERIA CERAMICA



FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**CARACTERIZACION DE COSTRAS Y ANILLOS EN HORNO
ROTATORIOS DE CEMENTO**

POR

YADIRA GONZÁLEZ CARRANZA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con especialidad en INGENIERÍA CERÁMICA**

TM
Z5521
FCQ
1919
56

0133-66700



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS SUPERIORES

**CARACTERIZACIÓN DE COSTRAS Y ANILLOS EN HORNOS
ROTATORIOS DE CEMENTO**

Aprobación de la Tesis.

MC HUGO BOLIO ARCEO
Asesor y Director de Tesis

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ F.
Co-asesor

DR. ANTONIO FERNÁNDEZ F.
PRESIDENTE

DRA. LETICIA M. TORRES MTZ.
SECRETARIO

DR. WALTTER LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL

MC MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
Coordinadora de la Escuela de
Graduados en Ciencias

Monterrey, N.L., Diciembre de 1999

CONTENIDO

Página

ÍNDICE DE TABLAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE DIAGRAMAS.....	iii
GENERALIDADES	1

CAPÍTULO

1 INTRODUCCIÓN	4
1. Proceso de Fabricación del Cemento Portland	5
1.1 Proceso de Clinkerización	6
2 PROCESO DE FORMACIÓN DE COSTRAS, ANILLOS E INCRUSTACIONES	18
2.1 Proceso de Formación de Costras, Anillos e Incrustaciones.....	19
2.1.2 Definición de Costra Estable y sus Funciones dentro del Proceso.....	19
2.1.3 Mecanismos de Formación	21
2.1.3.1 Mecanismos de Formación de Costra Estable y Anillos.....	21
2.1.3.2 Mecanismo de Formación de Incrustaciones	22
2.2 Problemas Ocasionados por la Formación de Costras, Anillos e Incrustaciones...	23
3 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	25
4 CONCEPTO DE CARACTERIZACIÓN Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	29
4.1 Definición de Caracterización	30
4.2 Análisis Químico	30

4.3 Técnicas para la determinación de Análisis Químico.....	31
4.4 Análisis Mineralógico	32
4.4.1 Técnicas de Difracción de Rayos-X	33
4.4.2 Métodos Microscópicos	35
5 EXPERIMENTACIÓN	37
5.1 Experimentación	38
5.1.1 Análisis Químico	40
5.1.2 Análisis Mineralógico	42
6 RESULTADOS Y DISCUSIONES	43
6.1 Resultados y Discusiones	44
6.1.1 Análisis Químico	44
6.1.2 Análisis Mineralógico	46
6.2 Cuantificación de Fases Mineralógicas	47
7 RESULTADOS POR PLANTAS	57
7.1 Resultados de Plantas	58
7.1.1 Tendencias Químicas	58
8 CONCLUSIONES	67
9 REFERENCIAS	69
ANEXO A	71
ANEXO B	84

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1 Secuencia de las recciones en el sistema del horno	12
Tabla 2 Principales Fases Mineralógicas en el clinker	17
Tabla 3 Funciones de las costras formadas en las zonas de alta temperatura	21
Tabla 4 Clasificación de costras y anillos según Optiz	26
Tabla 5 Minerales encontrados en muestras de anillos e incrustaciones	27
Tabla 6 Resultados químicos y mineralógicos	28
Tabla 7 Tipos de Microscopios	36
Tabla 8 Zonas representativas del horno	38
Tabla 9 Análisis químico del clinker	58

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1	Proceso de Fabricación del Cemento Portland7
Figura 2	Principales óxidos en el clinker9
Figura 3	Sistema de Clinkerización10
Figura 4	Principales Fases Mineralógicas del Clinker15
Figura 5	Representación de un Horno Rotatorio20
Figura 6	Representación de un Horno Rotatorio dividido en Zonas39
Figura 7	Resultados de Análisis Químicos y Mineralógicos de Planta Tamuín85
Figura 8	Resultados de Análisis Químicos y Mineralógicos de Planta Monterrey.....86
Figura 9	Resultados de Análisis Químicos y Mineralógicos de Planta Huichapan.....87
Figura 10	Resultados de Análisis Químicos y Mineralógicos de Planta Valles88
Figura 11	Tendencias de Análisis Químicos de Planta Tamuín60
Figura 12	Tendencias de Análisis Químicos de Planta Monterrey.....61
Figura 13	Tendencias de Análisis Químicos de Planta Huichapan.....62
Figura 14	Tendencias de Análisis Químicos de Planta Valles63
Figura 15	Tendencia Química de los Volátiles en Planta Tamuín64
Figura 16	Tendencia Química de los Volátiles en Planta Monterrey64
Figura 17	Tendencia Química de los Volátiles en Planta Huichapan65
Figura 18	Tendencia Química de los Volátiles en Planta Valles65

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

	Página
Diagrama 1 Preparación de Muestras	41
Diagrama 2 Cuantificación de Fases en Muestra 1	56
Diagrama 3 Cuantificación de Fases en Muestra 2	73
Diagrama 4 Cuantificación de Fases en Muestra 3	75
Diagrama 5 Cuantificación de Fases en Muestra 4	77
Diagrama 6 Cuantificación de Fases en Muestra 5	79
Diagrama 7 Cuantificación de Fases en Muestra 6	81
Diagrama 8 Cuantificación de Fases en Muestra 7	83

GENERALIDADES

GENERALIDADES

En la fabricación del clinker de Cemento Portland ordinario, la formación de costras y anillos es un fenómeno que se presenta con frecuencia en la mayoría de las plantas cementeras, ocasionando problemas operacionales y costos adicionales a la producción. Estudios realizados⁽¹⁻⁷⁾ anteriormente se han enfocado a investigar cuáles son las causas principales que originan dichas formaciones encontrándose que se pueden producir principalmente como la consecuencia de una combustión incompleta de las materias primas, de las altas temperaturas que se generan en la entrada del horno o en la parte superior del precalentador, de la presencia de volátiles en la materia prima y en el combustible, o del incremento en la recirculación de partículas finas en la etapa final de los ciclones del precalentador⁽⁷⁾.

Cuando en un horno rotatorio se presentan formaciones de costras o anillos que obstruyen el flujo normal de la materia prima, por lo general es necesario parar la producción para que a través de un procedimiento mecánico, se retiren dichas obstrucciones. Adicionalmente se plantea la necesidad de conocer la composición química y mineralógica de estas muestras ya que los resultados obtenidos pueden dar una idea de las condiciones prevalecientes en el horno bajo las que se formaron estas costras y anillos. Una vez conocidos los resultados, los Ingenieros de Proceso deberán proponer posibles soluciones para evitar de nuevo formación de dichas incrustaciones.

Un problema adicional surge en los laboratorios a los cuales se envían las muestras representativas para su caracterización química y mineralógica debido a que la mayoría de éstos no cuentan con una metodología de análisis establecida que indique cómo realizar de una manera eficiente dichas caracterizaciones.

El objetivo del presente trabajo es establecer una metodología para caracterizar química y mineralógicamente costras y anillos formados a través de los hornos rotatorios y en el sistema de intercambio de calor , para lo cual se analizaron las muestras de plantas pertenecientes al grupo CEMEX.

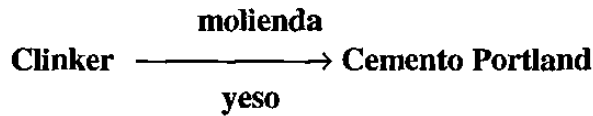
Los resultados de la caracterización química presentados en este trabajo fueron obtenidos a partir de métodos ópticos de emisión mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X y algunos métodos clásicos como lo son la gravimetría y titulometría, mientras que la caracterización mineralógica se realizó mediante Difracción de Rayos X en polvos, apoyándose en algunos casos de la Microscopía Óptica y de la Microscopía Electrónica de Barrido.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

Los cementos son mezclas de compuestos inorgánicos finamente molidos que al mezclarse con agua sufren una reacción química (hidratación) y endurecen. El cemento Portland es producido cuando se muelen finamente el clinker de cemento Portland con un 4 - 5 % de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



La fabricación del cemento puede dividirse en dos procesos: Reducción de tamaño y Clinkerización.

El proceso de reducción de tamaño es un proceso meramente físico, en el cual ocurre un cambio de tamaño en el material y donde adicionalmente se realiza la correcta dosificación de los materiales, su homogeneización, y en algunos casos, se aplica algo de calor mediante un intercambiador de calor para eliminarles la humedad (secado).

En este proceso no ocurre ningún cambio químico, ni mineralógico en las materias primas, ya que si bien al final del proceso se encuentran del tamaño y homogeneización deseada, aún conservan todas sus características fisicoquímicas.

El proceso de reducción de tamaño incluye desde la explotación del material en la cantera hasta la entrega de harina cruda al horno, y desde la recuperación del clinker en el depósito hasta la entrega de cemento.

El proceso de clinkerizado consiste básicamente en someter una mezcla de un material arcilloso, un material calcáreo, y mineral o escoria de hierro que previamente ha sido triturada, mezclada, molida y homogeneizada, la cual recibe el nombre de “harina cruda”, a un tratamiento térmico en el cual se realicen las transferencias de masa y calor necesarias para la formación del producto con las características deseadas.

En este proceso ocurren los únicos cambios químicos y mineralógicos en los materiales de todo el proceso de producción de cemento. El material obtenido como producto de este proceso, denominado clinker, es una combinación de minerales sintéticos con características fisicoquímicas completamente diferentes a las de los minerales alimentados en la harina cruda.

El proceso de clinkerizado abarca desde la entrada de harina cruda al sistema del horno, hasta la salida del clinker al depósito de almacenamiento.

La figura 1 presenta un diagrama completo de la fabricación del Cemento Portland.

1.1 Proceso de Clinkerización

Mediante un tratamiento térmico simple, una mezcla de minerales naturales no-hidráulicos, como calcita, cuarzo, arcillas y feldespato, es transformada en una mezcla íntima de minerales hidráulicamente activos como lo son alita, belita, aluminato de calcio y ferroaluminato de calcio, llamado clinker de cemento Portland, el cual es un producto intermedio en la fabricación del cemento Portland. El tratamiento térmico de calentamiento y enfriamiento responsable para que se lleve a cabo esta “metamorfosis” se llama clinkerización.

En el proceso de fabricación de clinker los compuestos necesarios para producir la harina cruda son los óxidos de calcio, sílice, aluminio y hierro. Estos óxidos serán proporcionados por algunos materiales típicos como las calizas y arcillas.

Los materiales calcáreos (caliza, creta, marga, entre otros) son utilizados como fuente de óxido de calcio. Mientras que los materiales arcillosos (arcilla, pizarra, caolín, traquita, etc.) son utilizados como fuente de óxidos de sílice, aluminio y hierro.

En algunas ocasiones es necesario utilizar materiales adicionales, que actúen como correctores de la composición del clinker, o bien, como modificadores de las características deseadas en el clinker resultante; por ejemplo, la arena para proveer el óxido de sílice, la bauxita para el óxido de aluminio y el mineral de hierro para el óxido de hierro.

Los diferentes minerales dosificados, molidos y homogeneizados forman la harina cruda que se alimentará en el sistema del horno.

La figura 2 muestra la composición química de los principales óxidos que forman el clinker.

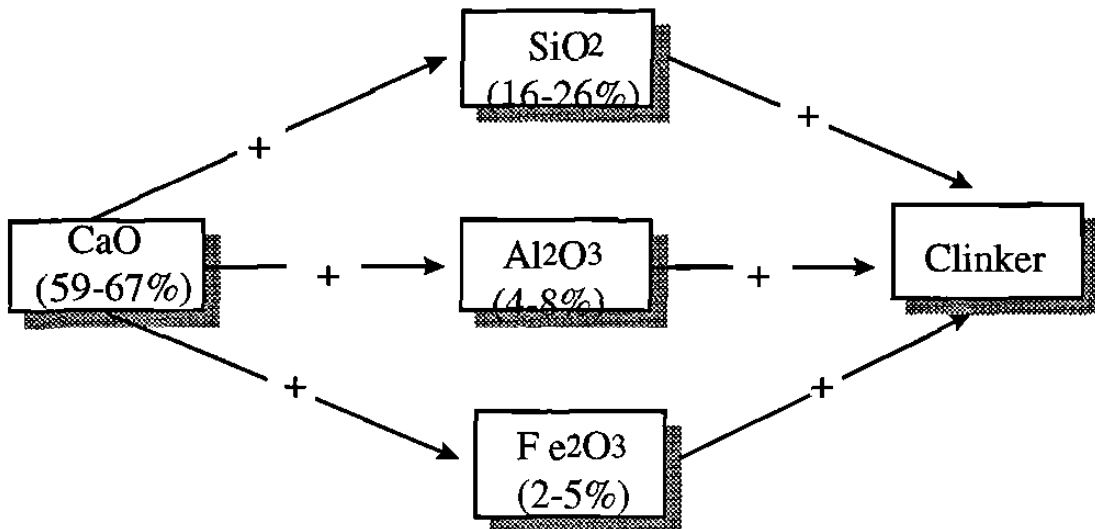


Figura 2 Principales óxidos en el clinker

Una vez obtenida la harina cruda, ésta se someterá a un tratamiento térmico, que se puede dividir en seis etapas con objetivos bien definidos cada una a través de un sistema compuesto por un precalentador (intercambiador de calor), un horno horizontal rotatorio y un enfriador (ver figura 3).

Las seis etapas que comprenden el tratamiento térmico son: Secado, Deshidratación, Descarbonatación, Reacciones de estado sólido, Clinkerizado y Enfriamiento.

En la etapa de **secado** se lleva a cabo la eliminación del agua libre (no combinada) que se encuentre presente como humedad a temperaturas inferiores a 200 C. En la mayoría de las plantas industriales este proceso se lleva a cabo en la molienda de la harina cruda.

La **deshidratación** consiste en la eliminación del agua adsorbida y el agua combinada de los minerales arcillosos en los rangos de temperaturas comprendidos entre 100-400 C y 400-750 C respectivamente.

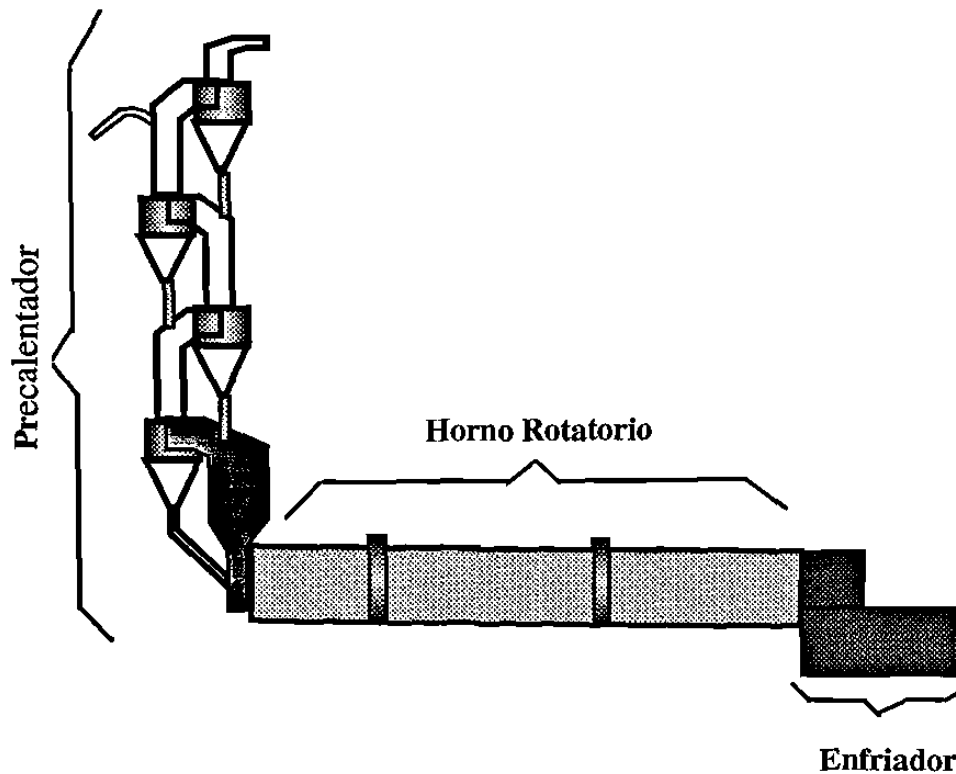


Figura 3 Sistema de Clinkerización

La **descarbonatación** consiste en la descomposición del carbonato de calcio (CaCO_3) en óxido de calcio (CaO) y bióxido de carbono (CO_2), comenzando a partir de los 550- 600 C y se completa entre los 900 y 950 C, considerándose como la reacción que consume más calor durante el proceso.

Las **reacciones de estado sólido** se llevan a cabo a partir de los 800 C. Se considera que estas reacciones son muy lentas, pero pudieran acelerarse reduciendo el tamaño de las partículas y elevando la temperatura de quemado.

Serías dudas se han creado con respecto a que estas reacciones se lleven a cabo en el precalentador, ya que el tiempo de residencia del material en la torre es muy breve, el cambio de temperatura muy drástico y las posibilidades de contacto entre los minerales adecuados muy remoto.

La etapa de **clinkerizado** se inicia con la aparición de la fase líquida y se concluye con su desaparición; la aparición de ésta comienza a partir de los 1250 C debido a la presencia de componentes menores como sodio, potasio, magnesio y azufre, ya si bien en el sistema cuaternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, la aparición de la fase líquida es a partir de 1338 C.

Es en esta etapa de clinkerizado donde ocurre la formación de los silicatos ricos en calcio (C_3S y C_2S), componentes mayoritarios del clinker.

La formación de los otros dos minerales principales del clinker (aluminato de calcio C_3A y ferroaluminato de calcio C_4AF) ocurren a partir de la solidificación de la fase líquida.

El **enfriamiento** es la etapa en la cual el clinker pasa de la temperatura más alta (1450 C) a la temperatura ambiente.

Por lo general, los procesos de deshidratación y descarbonatación se llevan a cabo en el precalentador, mientras que las reacciones de estado sólido y descarbonatación se presentan dentro del horno rotatorio.

Resumiendo, la secuencia principal de los cambios que ocurren y el rango de temperatura en el cual tienen lugar, está representada con más detalle en la tabla 1.

Tabla 1 Secuencia de las reacciones en el sistema del horno

Rango de Temperatura (°C)	Tipo de Reacción
Calentamiento	
40 - 100	Evaporación del H ₂ O libre
100 - 400	Pérdida del agua físicamente adsorbida
400 - 750	Eliminación del agua estructural de los minerales de arcilla.
> 500	Cambios de estructura en los minerales silíceos.
550 - 950	Disociación de los carbonatos
> 800	Formación de belita, productos intermedios, aluminato y ferrita por medio de reacciones de estado sólido.
> 1250	Formación de la fase líquida
1450 aproximadamente	Finalización de la reacción y recristalización de C ₂ S y C ₃ S
Enfriamiento:	
1300 -1240	Cristalización de la fase líquida en aluminato y ferrita

Las reacciones para que se lleve a cabo la transformación de los constituyentes de la harina cruda a los minerales del clinker, se dan por medio del fenómeno de difusión.

La difusión⁽⁸⁾ se define como el paso de un material de una área de mayor concentración a otra de menor concentración, siendo la rapidez con que ésta se lleva a cabo en un punto proporcional al gradiente de concentración e inversamente proporcional a la distancia entre dos puntos:

Como lo indica la siguiente ecuación.

$$N_a = -D_v \left[\frac{\delta c}{\delta s} \right]$$

Donde:

N_a = Rapidez de difusión

D_v = Difusividad a través del sólido

δc = Gradiente de concentración

δs = Gradiente longitud

La rapidez de difusión es veloz en el caso de los gases, lenta en el caso de los líquidos y sumamente lenta en el caso de los sólidos.

La velocidad de formación de cada uno de los minerales del clinker está regulada por dos procesos: a) la transferencia de masa hasta el punto de reacción y b) la reacción de formación del nuevo mineral en la interfase.

La velocidad de formación de los minerales del clinker es sumamente rápida comparada con la velocidad de transferencia de masa en el sistema, por lo que la velocidad de transferencia de masa se considera el factor limitante de la reacción.

La reacción de formación de los minerales se lleva a cabo en las interfases:

- 1) Sólido-Sólido
- 2) Sólido-Líquido.

Por ejemplo, en una reacción sólido-sólido, una partícula de material rica en calcio reacciona con una partícula rica en silicio formándose en el punto de contacto entre ambas partículas el silicato de calcio a temperaturas elevadas como lo es la de clinkerización.

En la reacción sólido-líquido, las partículas ricas en calcio al estar en contacto con la fase líquida formada por los óxidos de hierro y aluminio, permiten la difusión del calcio hacia el líquido. A su vez, las partículas ricas en silicio, al estar en contacto con el líquido rico ahora en calcio, hierro y aluminio, permiten la difusión del calcio en solución hacia el silicio sólido.

Los productos de la reacción sólido-líquido son silicatos mono y di-cálcicos, los cuales permiten una difusión del calcio hacia el interior del sólido en una forma similar a las partículas sólidas ricas en silicio, para formar el silicato tricálcico.

Una vez que se ha explicado cómo se produce la harina cruda alimentada al proceso, cuales son las etapas por las que pasa el material alimentado y cómo se transforma para formar los minerales del clinker, es necesario explicar cuales son las características que deberá poseer el clinker.

El clinker del cemento Portland consta esencialmente de cuatro fases mineralógicas: Alita (silicato tricálcico), Belita (silicato dicálcico), Aluminato tricálcico y Ferrita (Ferritoaluminato cálcico), íntimamente asociados entre sí; en algunos casos se detecta la presencia de cal libre (CaO sin combinar), periclasa (MgO sin reaccionar) y sulfatos alcalinos (sulfatos de sodio y potasio).

Para que esto se lleve a cabo, será necesario que los principales óxidos se combinen entre sí, bajo un régimen de tratamiento térmico, para formar las principales fases mineralógicas, indicadas en la figura 4.

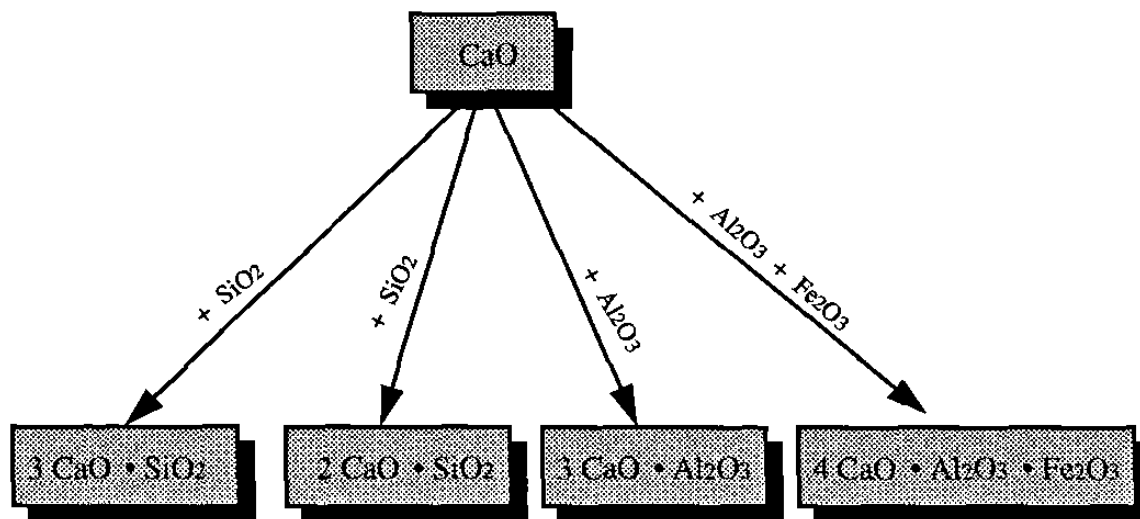


Figura 4 Principales Fases Mineralógicas del Clinker

Las fases mineralógicas estequiométricas y puras no existen como tales en el clinker producido industrialmente, debido a la presencia de óxidos extraños en las materias primas, ya que éstos pueden pasar a formar parte de los minerales formados en el proceso de clinkerizado, rompiendo la estequiometría indicada en el diagrama de fases cuaternario ($\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formándose por consecuencia los siguientes minerales reales: Alita, Belita, Aluminato y Ferrita.

Alita es el nombre que recibe el silicato tricálcico (C_3S) impuro, ya que éste puede aceptar en su composición hasta un 2% de MgO y pequeñas cantidades de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , entre otros. La alita presenta una morfología geométrica hexagonal y constituye la fase más importante en el clinker de cemento Portland, ya que se encuentra presente en un rango de composición comprendido entre 40 y 70 % .

Belita es el nombre que recibe el silicato dicálcico (C_2S) impuro y constituye la segunda fase más importante, ya que reacciona en forma similar a la alita, presenta una morfología geométrica esférica y se encuentra presente en un rango de composición comprendido entre un 10 y 35 % .

La alita y la belita son las fases responsables de las resistencias a la compresión que caracterizan al cemento Portland.

El **aluminato tricálcico** (C_3A) también puede incluir iones extraños en su composición, por lo general Na y K en cantidades de hasta 5%. Dado que su formación es a partir de la fase líquida, todos los iones presentes en el líquido (Mg, S, Ti, Mn, etc.) pueden quedar atrapados en este mineral. Esta fase es la responsable del fraguado inicial en el cemento. Su composición en el clinker se encuentra generalmente entre un rango que varía de 0 a 13% .

La **ferrita** (C_4AF) no posee siquiera una composición química constante, sino que forma parte de una serie de soluciones sólidas que teóricamente se extienden desde el C_2A hasta el C_2F ; al igual que el aluminato, incorpora en su estructura a los iones extraños disponibles en la fase líquida, además es la responsable de dar el color verde grisáceo oscuro característico del clinker. Su composición en el clinker se encuentra en un rango que va del 5 al 14 %.

La tabla 2 muestra el resumen de las principales fases mineralógicas y su composición.

Tabla 2 Principales fases mineralógicas en el clinker

Fase Mineralógica Real	Compuesto Químico Puro	Fórmula Química	Notación Cementera	Composición Aproximada %
Alita	Silicato Tricálcico	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	40 - 70
Belita	Silicato Dicálcico	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	10 - 35
Aluminato Cálcico	Aluminato Tricálcico	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	0 - 13
Ferrita	Ferroaluminato tetracálcico	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 - 14

Además de las fases anteriormente descritas es común encontrar otras fases que merecen especial atención debido a los problemas que pueden ocasionar si no se tiene bien controlado el proceso de fabricación.

La **cal libre** (CaO) es el excedente de óxido de calcio que no se combina con los demás óxidos, generalmente se utiliza como parámetro de control para inferir el grado de reacción obtenido en el proceso de clinkerizado. Industrialmente se busca que el contenido de esta fase sea menor a 1.5 %, porque en cantidades mayores pueden causar un aumento de volumen en el producto final al hidratarse.

La **periclasa** (MgO) es una fase no deseada en el clinker debido a que también presenta cambio de volumen al hidratarse, pero a diferencia de la cal libre, la periclasa puede tomar años en reaccionar.

Los **sulfatos alcalinos** (K_2SO_4 , Na_2SO_4) deben su presencia a los álcalis presentes en las materias primas arcillosas, ya que éstos reaccionan en forma preferencial con el azufre proveniente de los combustibles. Su presencia afecta el desarrollo de las resistencias del cemento.

CAPÍTULO 2

PROCESO DE FORMACIÓN DE COSTRAS, ANILLOS E INCRUSTACIONES

2.1 PROCESO DE FORMACIÓN DE COSTRAS, ANILLOS E INCRUSTACIONES

2.1.1 Definiciones

En el proceso de producción de clinker una costra puede ser definida como una capa endurecida formada por el mismo material en transporte. En algunas ocasiones el material se acumula de forma preferencial en algunas zonas del horno provocando la formación de costras excesivas que reciben el nombre de anillos, los cuales son clasificados en base a su composición mineralógica como anillos de clinker y de crudo.

Los anillos cuyos minerales son los propios del clinker son duros y su densidad varía de acuerdo al tamaño de las partículas que lo forman, contribuyendo las partículas de grano fino a una estructura densa y estratificada, mientras que una composición porosa resulta de partículas gruesas. Los anillos de crudo generalmente son porosos y blandos.

Se denominan incrustaciones o revestimientos las formaciones de capas más delgadas formadas en las zonas donde la temperatura es menor a 1100 C , generalmente en la entrada del horno y las partes más bajas del precalentador.

2.1.2. Definición de Costra Estable y sus Funciones dentro del Proceso

La formación de una costra constante y estable durante el proceso de la formación de clinker en las zonas de más alta temperatura como lo son las zonas de Baja y Alta Transición y Sinterización (ver figura 4) es necesaria ya que principalmente protege el revestimiento refractario y reduce las pérdidas de calor através de la coraza del horno.⁽⁶⁾

Esquema de representación de un horno rotatorio:

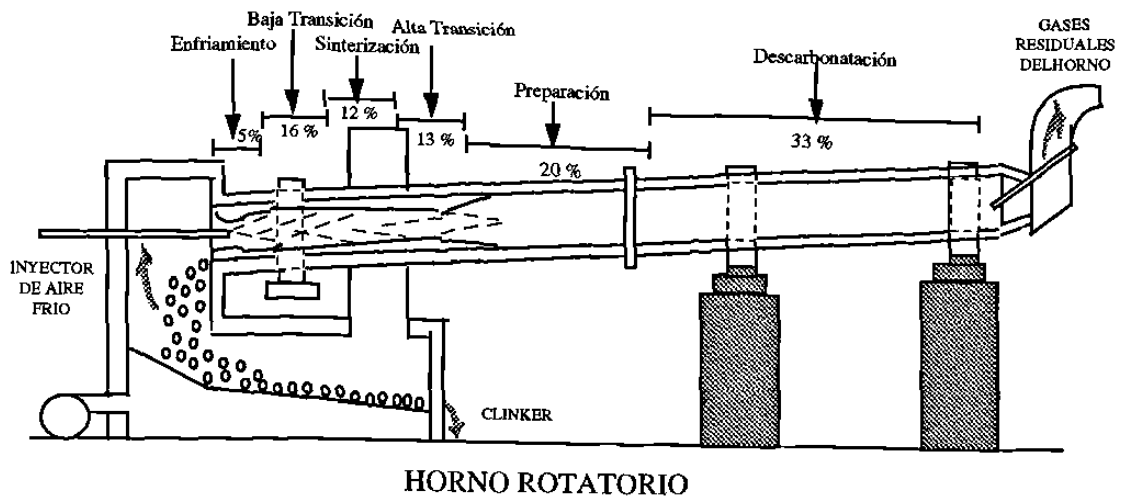


Figura 5. Representación de un Horno Rotatorio

En los hornos muestreados para la realización del presente trabajo la costra estable abarcaba casi la mitad de la longitud de un horno rotatorio y tenían un espesor que oscilaba entre los 60 y 80 centímetros.

Las funciones de las costras estables están resumidas en la tabla 3

Tabla 3 Funciones de la costras formadas en la zona de alta temperatura

Las costras formadas en las zonas de alta temperatura presentan las siguientes funciones:

- Proteger al ladrillo refractario contra un posible sobrecalentamiento y cambios bruscos de temperatura
- Proteger el revestimiento refractario contra el efecto abrasivo de la carga de clinker en movimiento.
- Proteger el revestimiento refractario contra ataques químicos generados por los componentes del clinker, la ceniza del combustible y la atmósfera generada.
- Mejorar el amalgamiento de la masa del clinker, debido a la rugosidad de la superficie de la costra.
- Reducir la radiación de calor y proteger la carcasa del horno contra sobrecargas térmicas.

2.1.3 Mecanismos de Formación

2.1.3.1 Mecanismos de Formación de Costra Estable y Anillos

Como se mencionó anteriormente que los anillos constituyen una formación exagerada de costra, su mecanismo de formación es el mismo que explica la formación de costra, el cual se describe a continuación:

Las partículas o nódulos de clinker ya formados se adhieren o pegan al refractario o a la capa más externa de costra ya formada a través de puentes capilares de adherencia de la fase líquida presente en el material. Cuando tales puentes capilares se solidifican por enfriamiento, esta solidificación produce la cementación de la partícula o nódulo, quedando definitivamente integrada a la costra protectora. En una concepción ideal del sistema, al llegarse a la temperatura de fusión de la fase líquida, se producirá simultáneamente la nodulización del material y la adhesión de éste a las paredes. El equilibrio perfecto se establece en el momento que los nódulos tienen suficiente masa para desprenderse por gravedad y no quedar cementados. En este punto ya se debe disponer de costra suficiente y a partir de ese momento se detiene el encostramiento.^(Ref)

Al formarse un anillo se rompe el equilibrio mencionado anteriormente, ya que la costra se sigue pegando, y esto puede ser una consecuencia de los siguientes factores⁽⁹⁾:

- 1) Grado de nodulización incorrecta: al no producirse una suficiente nodulización, las partículas sueltas con presencia de fase líquida quedarán pegadas formándose progresivamente el anillo.
- 2) Disponibilidad de fase líquida: cuando no se llega a nodulizar correctamente cada partícula tendrá más proporción de líquido, volviéndose más pegajosa y aumentando así la tendencia a la formación de anillos.

2.1.3.2 Mecanismo de Formación de Incrustaciones

Las incrustaciones en el precalentador y en la entrada del horno rotatorio se caracterizan por un alto contenido de material volátil, por ejemplo, metales alcalinos, sulfatos y cloruros. Durante el proceso de quemado se forman los sulfatos alcalinos y los cloruros, los cuales al entrar en las zonas de alta temperatura se vaporizan y son transportados junto con los gases hacia las zonas más frías donde se condensan a temperaturas entre 700 y 800 C sobre el material alimentado, regresando nuevamente a las zonas de alta temperatura, donde nuevamente son vaporizados, dando como resultado un mecanismo de recirculación interna de volátiles.

La carga de polvo excesivamente fina debida a la recirculación, ofrece una gran área superficial para la condensación de los volátiles alrededor de las partículas de polvo frescas. Los volátiles condensados cubren las partículas de polvo con una película adhesiva. Debido a la recirculación las características de flujo de las partículas de polvo se van deteriorando, tendiendo a pegarse cerca de los conductos de descarga del ciclón de precalentamiento, o en las paredes de los ductos del precalentador.

La formación de fases mineralógicas que poseen estructuras cristalinas en forma de agujas como la espurríta $[2C_2S \cdot CaCO_3]$ y la sulfoespurríta $[2C_2S \cdot CaSO_4]$, desarrollados como productos de conversión en el precalentador, forman una estructura de cristales enmarañados, en la cual el material se va acumulando al descender la harina cruda del precalentador.

2.2 PROBLEMAS OCASIONADOS POR LA FORMACIÓN DE COSTRAS, ANILLOS E INCRUSTACIONES

Las costras no pertenecientes a la costra estable, los anillos y las incrustaciones son obstáculos para una operación uniforme del horno, ya que pueden causar algunos de los siguientes disturbios.

- Impiden el flujo de material y de los gases hasta el límite de hacer imposible la operación del horno.
- Pérdidas de producción como consecuencia de paro de horno, para la remoción de los anillos.
- La calidad del clinker puede ser variable
- Daños causados sobre el revestimiento refractario.

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Existen una variedad de artículos⁽¹⁻⁷⁾ enfocados a la descripción del proceso de formación de costras y anillos, por los problemas que éstos originan, pero son muy escasos^(3,4,10,11.) los que se centran en la caracterización de dichas muestras, es decir, que describan la composición química y mineralógica de las costras y anillos formados a través del sistema de calentamiento. Pero sorprendentemente no encontramos ninguna referencia bibliográfica que presentara una metodología que nos indicara cuáles son las mejores técnicas de análisis para la obtención de los análisis químicos y mineralógicos.

Una clasificación detallada de las costras y anillos encontrados en el sistema de calentamiento para la producción de clinker, fué descrita por Optiz⁽⁶⁾, quien clasificó las muestras dependiendo el tipo de horno, la localización de éstas y las temperaturas prevalecientes en el gas y las muestras.

La tabla 4 presenta un sumario de la clasificación presentada por Optiz.

El grupo cementero Holderbank ha seguido esta clasificación para la presentación de diversos trabajos de investigación realizados durante la formación de costras y anillos. Uno de estos trabajos menciona los minerales encontrados en muestras de anillos de clinker, sinterización, crudo, intermedios e incrustaciones en el precalentador. La tabla 5 muestra los resultados presentados en este trabajo.

Otro de los estudios presentados, cuyo objetivo es explicar cómo se formaron varios tipos de costras y anillos y sugerir las medidas correctivas necesarias, presenta los resultados de los análisis químicos y mineralógicos de muestras tomadas de los hornos de diversas plantas que forman parte de este grupo.

La tabla 6 presenta el resumen de los análisis químicos y mineralógicos del estudio en mención.

Tabla 4: Clasificación de Costras y Anillos según Optiz

Tipo de muestra	Tipo de horno	Ubicación	Temperatura (°C)	
			gas	muestra
Costra	Todos	Alas de exahustores	128 / 180	—
Anillo de pasta	Largo (proceso húmedo)	Zona de secado	150 / 300	< 100
Incrustaciones	Hornos con precalentador	3a. y 4a. Etapa	700 / 1100	700 / 800
Costra	Secador de parrillas	Paredes y techos	1000 / 1100	—
Costra	Largo (proceso seco)	Entrada al horno	1000 / 1100	—
Anillo de crudo Anillo intermedio	Todos	Zona de calcinación	1100 / 1400	800 / 1200
Bolas de la carga del horno	Todos	Zona de calcinación	< 1400	< 1200
Anillo de sinterización	Todos	Inicio de la zona de sinterización	1400 / 1600	1250 / 1350
Costra de sinterización	Todos	Zona de sinterización	1600 / 1800	1350 / 1450
Anillo de clinker	Todos	Final de la zona de sinterización	800 / 1600	1200 / 1400
Costra	Enfriador de parrilla	Caída del horno	600 / 800	1200

Tabla 5: Minerales encontrados en muestras de anillos e incrustaciones

Tipo de muestra	Minerales encontrados
Anillo de clinker	C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO_1
Anillo de sinterización	C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , CaO_1
Anillo de crudo	Minerales de la harina cruda Minerales del clinker $CaCO_3$ (Formación secundaria) $CaSO_4$ (Formación secundaria) Espurrita ($2C_2S \cdot CaCO_3$) Espurrita sulfatada ($2C_2S \cdot CaSO_4$) $(K,Na)_2SO_4$ $(K,Na)_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$
Anillo intermedio	Mismos que los de crudo y algunas veces C_3A , C_4AF , C_3S y C_2S
Incrustaciones en el Precalentador	Espurrita ($2C_2S \cdot CaCO_3$) Espurrita sulfatada ($2C_2S \cdot CaSO_4$) $CaSO_4$ (Formación secundaria) K_2SO_4 $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$

Tabla 6: Resultados Químicos y Mineralógicos

ANÁLISIS QUÍMICOS Y MINERALÓGICOS																	
Planta	Tipo de muestra	Localización	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	F ₂ O ₃	Cl	Ignición	Total	Mineralogía
HD	costra	3a. Etapa	14.60	6.10	2.20	30.50	1.50	29.70	7.60	0.18	0.22	0.02	0.07	1.60	6.90	101.19	----
HD	costra	2a. Etapa	12.30	4.20	1.80	34.90	1.40	24.00	11.40	0.16	0.17	0.01	0.07	1.20	6.90	98.51	-----
HD	costra	1a. Etapa	13.40	2.70	1.20	51.50	1.30	2.56	4.80	0.09	0.11	0.01	0.05	1.80	23.80	103.32	-----
HD HV WU	costra	Entrada al horno	15.60 25.90 12.40	3.40 10.60 3.40	1.60 1.80 5.00	53.40 45.10 39.80	1.50 0.83 2.30	7.30 4.60 27.60	8.40 7.60 6.90	0.19 1.10 0.34	0.15 0.41 0.19	0.03 0.04 0.16	0.05 0.38 0.08	2.10 0.27 0.09	7.10 2.60 0.57	102.82 101.23 98.83	----- ----- -----
ST	anillo de sinterización	16.5 m	22.50	4.90	3.10	64.50	2.00	0.79	0.69	0.32	0.27	0.05	0.05	0.01	0.86	100.04	C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A
ST	anillo de sinterización	18.3 m	21.30	4.50	3.20	58.80	1.50	1.56	0.95	0.28	0.28	0.02	0.08	0.28	8.11	100.86	CaAF, CaO
GS	anillo de sinterización	32.5 m	24.60	5.70	4.20	61.30	0.49	0.15	0.58	0.36	---	---	---	---	2.61	99.99	C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A CaO, espurrita
OY	anillo de sinterización	35 m	22.84	5.90	3.20	63.90	0.92	1.07	1.07	0.24	0.36	0.15	0.24	---	0.12	100.01	C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A CaAF, CaO
RK	anillo intermedio	37 m	22.70	5.80	2.50	63.10	2.10	0.77	0.72	0.07	0.31	0.04	0.08	0.05	2.20	100.44	-----
OU	anillo intermedio	45 m	21.90	5.50	3.10	66.80	0.95	0.27	0.30	0.12	0.25	0.02	0.20	0.01	0.94	100.36	C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A CaAF, CaO
HH	anillo de crudo	100 m	20.30	5.10	3.50	50.80	1.13	14.20	2.18	0.16	0.22	0.04	0.24	0.01	1.50	99.38	fase principal: Sulfato-espurrita fases menores: C ₂ S, CaAF, espurrita, varios sulfatos

En un estudio realizado por Arora⁽⁷⁾ y colaboradores, reportan la formación de espurrita ($2C_2S \cdot CaCO_3$) o sulfoespurrita ($2C_2S \cdot CaSO_4$), formados como productos de conversión en el precalentador, y, en la entrada del horno, indican la presencia de anhídrita ($CaSO_4$) y larnita ($\gamma-C_2S$) como fases dominantes y en una menor proporción sylvita (KCl) y espurrita.

Un estudio⁽¹²⁾ realizado en muestras encontradas en el precalcinador de un horno rotatorio reveló la presencia de Anhídrita, Ca-langbeinita, Silvita y la fase análoga de la Mayenita ya sea con Cl ó F (dependiendo de las concentraciones de los componentes volátiles y la temperatura), además de las fases características del clinker.

CAPÍTULO 4

CONCEPTO DE CARACTERIZACIÓN Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.1 Definición de caracterización

La caracterización describe aquellas características de la composición y estructura de un material que son significativas para una preparación particular, estudio de propiedades y suficientemente necesarias para lograr la reproducción de dicho material.

Esta definición fué dada en 1967 para los ceramistas, por el Comité de Asesoría de Materiales del Consejo Nacional de Investigación (Materials Advisory Board of the National Research Council).

4.2 Análisis Químicos:

Para la caracterización de las costras y anillos se determinaron dos características principales, como lo son los análisis químicos y los constituyentes mineralógicos.

Un análisis químico puede ser definido como la determinación de los elementos que forman parte de un compuesto químico.

En la industria cementera al igual que en la mayoría de las industrias cerámicas los análisis químicos son normalmente expresados en términos de porcentajes de óxidos y de la pérdida por ignición.

4.3 Técnicas para la determinación de Análisis Químicos:

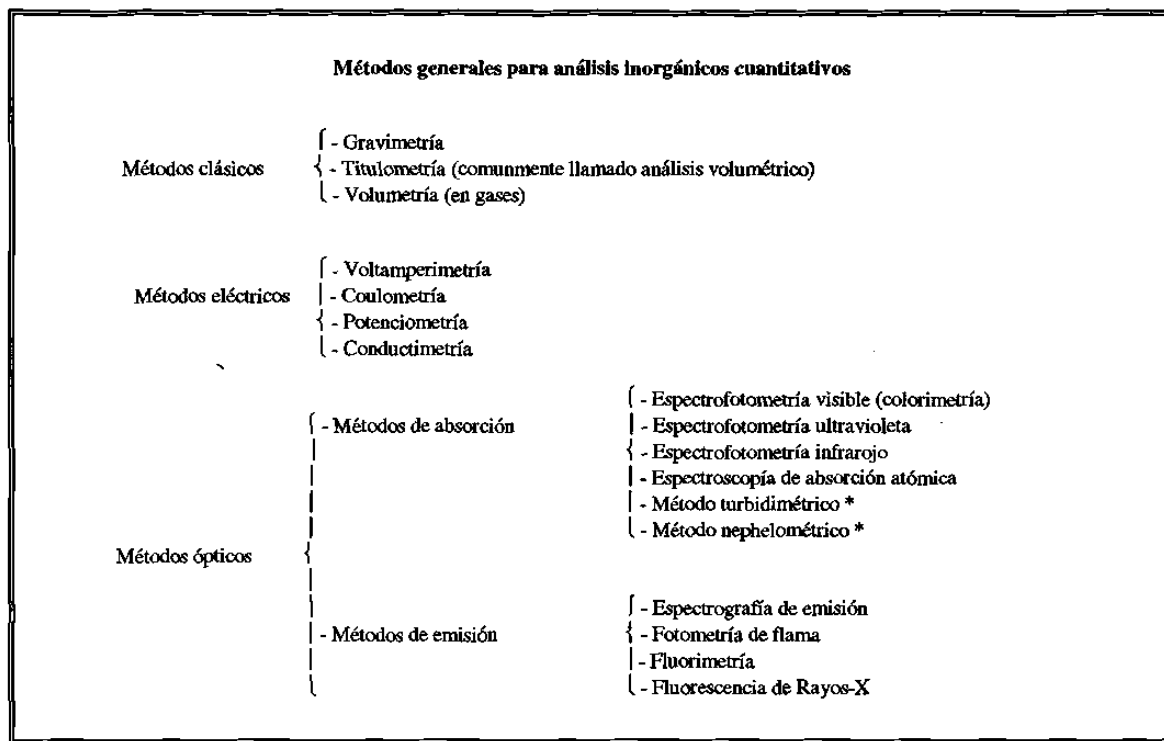
Para la determinación de los análisis químicos de materiales inorgánicos existen una gran variedad de técnicas que se basan principalmente en:

- a) El rendimiento de las reacciones químicas apropiadas midiendo la cantidad de reactivo necesario para completar una reacción o determinando la cantidad del producto de reacción obtenido.
- b) Mediciones eléctricas.
- c) La medición de ciertas propiedades ópticas.
- d) La combinación de mediciones ópticas o eléctricas y reacción química cuantitativa.

Por lo tanto los métodos de análisis son clasificados de la siguiente manera:

- **Métodos clásicos:** se basan principalmente en la cuantificación de las reacciones químicas, mediante los análisis de gravimetría, titulometría y volumetría.
- **Métodos eléctricos:** este tipo de análisis involucra la medición de corriente, voltaje o resistencia en relación a la concentración de ciertas especies en solución.
- **Métodos ópticos:** estos análisis se basan en (i) la absorción de la energía radiante y la medición de la cantidad de energía de una longitud de onda particular absorbida por la muestra, o, en (ii) la emisión de energía radiante y la medición de la cantidad de energía de una longitud de onda particular emitida.

El diagrama siguiente presenta un resumen de los métodos de análisis:



* Aunque no estrictaménte corresponden a métodos de absorción, se pueden referir a este punto, ya que involucra la medición de la cantidad de luz detenida o dispersada por una suspensión.

4.4 Análisis Mineralógico

La caracterización mineralógica, específicamente la identificación de fases en sustancias no moleculares, puede ser llevada a cabo a través de técnicas de difracción y microscópicas.

La difracción puede obtenerse ya sea a través de rayos-X o electrones, para el caso de identificación de fases, esta última forma de análisis resulta inconveniente como técnica de rutina, ya que el tiempo que se tiene que invertir se acrecenta conforme aumenta la cantidad de muestra y depende también del número de fases presentes en la muestra. Generalmente se recomienda utilizarse cuando se tienen muy pequeñas cantidades de muestra para analizar y cuando se desea detectar pequeñas cantidades de contaminación de fases.

Para la utilización de las técnicas microscópicas, se dispone de dos tipos de microscopios, conocidos como óptico y electrónico, con el microscopio óptico se pueden ver bajo una alta magnificación partículas inferiores a unos cuantos micrómetros de diámetro. Con el microscopio electrónico es posible visualizar partículas de diámetros tan pequeños como unos pocos Angstroms ($1\mu\text{m} = 10^4\text{\AA} = 10^{-3}\text{ mm}$). Ambos microscopios poseen dos técnicas de análisis en que la muestra puede ser visualizada, en transmisión (el haz de luz o electrones pasa a través de la muestra), o en reflexión (el haz de luz o electrones es reflejado por la superficie de la muestra).

4.4.1 Técnicas de Difracción de Rayos X

Un patrón de difracción puede ser obtenido mediante un difractómetro o mediante una cámara fílmica. Los métodos más comunmente usados en las cámaras fílmicas son el Debye-Scherrer y el método Guinier.

La disposición geométrica empleada en el difractómetro de polvos es conocida como sistema de enfocamiento Bragg-Brentano y está representado por un haz divergente proveniente de una fuente de rayos-X que cae sobre una muestra plana, el cual es difractado y pasado a través de una abertura receptora hacia el detector. Un detector de fotones, típicamente un detector de centelleo, es colocado detrás de la abertura receptora, y éste convierte los fotones de rayos-X difractados en pulsos de voltaje; estos

pulsos pueden ser integrados en un contador para dar una señal análoga sobre un registrador x-t. Mediante la sincronización de la velocidad de escaneo del goniómetro con el registrador, se obtiene un dibujo de 2θ contra intensidad, llamado difractograma.

Para la interpretación de un difractograma se sigue la técnica buscar-encontrar (search-matching), la cual se basa en la comparación de patrones de referencia de fases simples sobre el patrón desconocido, existe una amplia colección de patrones de referencia disponibles en cartas, microfichas, libros, discos para computadora, cintas magnéticas y CD ROM, los cuales son obtenidos de un archivo llamado el Archivo de Difracción de Polvos, abreviado por sus siglas en inglés como PDF (Powder Diffraction File).

La búsqueda de los patrones de difracción puede hacerse manualmente mediante el sistema Hanawalt o automáticamente si se dispone de un software de buscar-encontrar automatizado.

En el método Debye-Scherrer la muestra ideal es policristalina y está compuesta por miles de cristalitos que oscilan entre 5 y 10 micras, la muestra es rotada durante la exposición causando que los cristalitos asuman todas las orientaciones posibles en el haz de rayos-X. Un cristalito está orientado apropiadamente hacia el haz para difracción cuando el haz incidente hace un ángulo θ con una serie de planos enrejados, en ese instante un haz difractado es emitido, formando un ángulo θ con los planos enrejados y por consiguiente un ángulo de 2θ con el haz principal.

Las líneas de intensidades de las películas obtenidas mediante este método son normalmente estimadas en una escala del uno al diez por comparación visual con una serie de líneas de intensidades variables registradas sobre una película expuesta estándar.

La geometría de la cámara Guinier hace uso de un haz incidente monocromador que es cortado y orientado para difractar la componente $K\alpha_1$ de la radiación incidente. Además para difractar una banda de longitud de onda muy angosta, la curvatura del monocromador está diseñada para usar la superficie completa del cristal para difractar simultáneamente, produciendo así una intensidad difractada grande. Como una consecuencia de esta curvatura y la orientación del cristal mismo, el monocromador no solo separa muy fácilmente $K\alpha_1$ de $K\alpha_2$, sino que también convierte el haz incidente divergente en un intenso haz difractado convergente enfocado sobre una fuerte línea.

4.4.2 Métodos Microscópicos

El microscopio óptico tanto en el modo de reflexión como el de transmisión es muy utilizado en la industria del cemento, gracias a la disponibilidad del equipo, ya que existen cientos de éstos por cada microscopio electrónico.

La principal utilidad del microscopio óptico ha sido para la evaluación del clinker y con esta finalidad se utiliza en muchas plantas de cemento.

La evaluación del clinker puede realizarse utilizando las técnicas de reflexión y transmisión. En el modo de reflexión existen dos técnicas de preparación que son la sección pulida y la sección delgada que al ser evaluadas al microscopio nos revelan datos como la identificación de fases, el tamaño de los cristales, la morfología, la abundancia y distribución de éstos, los cuales pueden ser correlacionados con ciertas características de las materias primas y las condiciones de quemado. En el modo de transmisión también se emplea la técnica de sección delgada para la obtención de mediciones de las propiedades ópticas, como lo es la birrefringencia.

Los métodos microscópicos utilizados para el análisis del clinker pueden resumirse de la siguiente manera

Tabla 7. Tipos de Microscopios

Tipo de Microscopio	Técnica de análisis	Tipo de preparación	Información proporcionada
Petrográfico	Reflexión	Sección pulida Sección delgada	Identificación y distribución de fases Tamaño de los cristales, morfología
	Transmisión	Sección delgada	Propiedades ópticas (birrefringencia)
Electrónico	Transmisión	Sección delgada	Composición de fases Estructuras de los cristales
	Escaneo	Sección pulida	Distribución de fases Composición de fases (mediante análisis de imagen)

La principal ventaja del microscopio electrónico de escaneo es la habilidad de obtener información cuantitativa por el análisis de imagen y la posibilidad de utilizar la señal de rayos-X para realizar los análisis químicos locales.

CAPÍTULO 5

EXPERIMENTACIÓN

5.1 EXPERIMENTACIÓN

Se colectaron 83 muestras en el interior de cuatro diferentes hornos industriales del grupo CEMEX, las cuales fueron clasificadas en base a la zona de localización dentro del horno rotatorio tomando en cuenta las siguientes consideraciones., primeramente el horno rotatorio es clasificado en diferentes zonas, las cuales se encuentran de manera secuencial recibiendo los nombres de Zona de Enfriamiento, Baja Transición, Sinterización, Alta Transición, Preparación y Descarbonatación, dentro de las cuales cada una comprende un porcentaje característico de la longitud total del horno. En la tabla 8 y la Figura 6 se mencionan y se muestran respectivamente las zonas del horno con su respectiva longitud característica.

Tabla 8. Zonas representativas del Horno

Zonas del Horno	% de Longitud (mts.)
Enfriamiento	5
Baja Transición	16
Sinterización	12
Alta Transición	13
Preparación	20
Descarbonatación	33

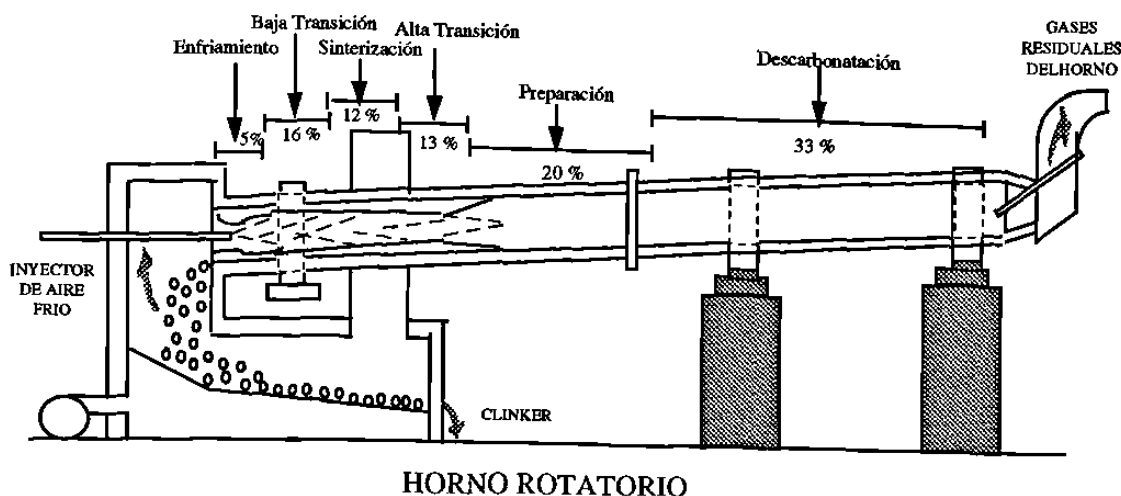


Figura 6. Representación del Horno Rotatorio dividido en Zonas

Para las muestras recolectadas en las zonas de más alta temperatura (Baja Transición, Sinterización y Alta Transición), fué necesario adicionar otra clasificación, ya que el espesor promedio (profundidad) para este tipo de muestras era de 70 cm, por lo que se muestrearon en 3 secciones que abarcaran todo el espesor de la muestra, clasificándose como **superficiales** a todas aquellas muestras que se encontraban en contacto directo con el producto a producir, es decir, el clinker, **profundas** las que se encontraban en contacto directo con el refractario e **intermedias** al material comprendido entre las dos anteriores.

Solamente en el caso del primer horno muestreado se analizaron todas las muestras recolectadas, para los siguientes tres únicamente se analizaron las muestras superficiales (en las zonas de alta temperatura) y todas las demás encontradas a lo largo del horno, ya que el tiempo era insuficiente para analizar todas las muestras.

Todas las muestras fueron preparadas para la realización del análisis químico y mineralógico llevando la secuencia de pasos que se muestra en el diagrama presentado en la parte inferior.

5.1.1 Análisis Químico

Una vez preparadas todas muestras del primer horno muestreado les determiné la **pérdida por ignición**, prueba que consiste en determinar la diferencia en peso al calcinar la muestra a una temperatura de 950 C durante 45 minutos donde se asume que la pérdida en peso corresponde a la cantidad de H₂O y CO₂ presente en cada muestra, y la **cal libre** (CaO libre), prueba que consiste una titulación con acetato de amonio de la solución alcohol-glicerina que reacciona con el óxido de calcio no combinado durante la reacción, utilizando Sr(NO₃)₂ como catalizador.

Para la obtención de los análisis químicos de los principales óxidos, (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, P₂O₅ y Mn₂O₃), existen diversas técnicas entre las que destacan la tradicional vía húmeda, la espectroscopía de absorción atómica, la fluorescencia de rayos-X y la espectrometría de Plasma con Acoplamiento Inductivo (ICP), las cuales pueden ser aplicadas siempre y cuando se cuente con los equipos, los reactivos, el material necesario y la gente capacitada para aplicar las diferentes técnicas. De las técnicas mencionadas anteriormente seleccionamos la técnica de **fluorescencia de rayos-X**, ya que presenta ventajas operacionales en el tema de preparación de la muestra, ya que en las demás técnicas mencionadas es necesario llevar la muestra a solución para poderlas analizar. Para la fluorescencia de rayos-X se emplean dos métodos de preparación de muestras, una de ellas consiste en prensar una porción representativa de la muestra a analizar hasta formar una pastilla compacta, en la cual el análisis consiste en comparar las intensidades de las longitudes de onda emitidas por la muestra problema contra las intensidades de una estándares previamente caracterizados que conforman

la curva de calibración. El otro método consiste en fundir una cierta cantidad de la muestra problema utilizando un fundente, generalmente tetraborato de litio, para formar una pastilla en vidrio, la cual se analiza también por comparación contra una curva de calibración.

Preparación de Muestras

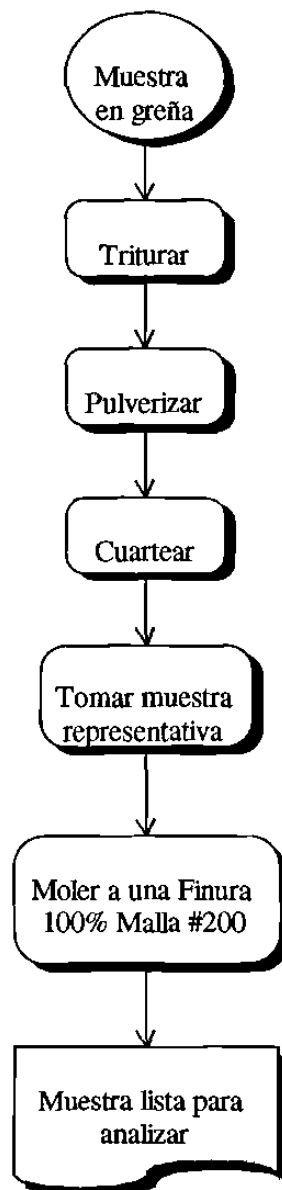


Diagrama 1. Preparación de Muestras

El porcentaje de otros óxidos principales fueron determinados por técnicas alternativas, tal es el caso del SO_3 que fué determinado gravimétricamente después de precipitarlo con BaCl_2 , así como los porcentajes de Na_2O y K_2O fueron determinados por fotometría de flama y por potenciometría la determinación del ión Cl .

Con los resultados obtenidos de estos análisis fué posible diseñar un procedimiento para el análisis de las demás muestras tomando en consideración ciertos criterios.

5.1.2 Análisis Mineralógico

La caracterización mineralógica, específicamente la identificación de fases en sustancias no moleculares, puede ser llevada a cabo a través de técnicas de difracción y microscópicas.

Todas las muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos-X, se seleccionó esta técnica por la ventaja que presenta en la rapidez de la preparación de la muestra y del análisis mismo. La aplicación de los métodos microscópicos, mediante la técnica de reflexión, solamente pudo ser aplicada a aquellas muestras que se encontraron sinterizadas o lo suficientemente compactas para resistir la preparación necesaria para llevar a cabo el análisis.

Para lograr una mejor identificación de fases todas las muestras fueron sometidas a extracciones selectivas de ácido salicílico en metanol, técnica mediante la cual algunas fases, generalmente los silicatos, se solubilizan haciendo que se aprecien las fases que se encuentran en pequeños porcentajes. Para la comprobación de algunas fases mineralógicas fué necesario sintetizar mediante el método cerámico las fases puras y posteriormente someterlas al mismo tratamiento de extracciones selectivas para comprobar la adecuación del método de análisis.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1 RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados se presentan en forma esquemática en el diagrama de flujo propuesto para el análisis químico y mineralógico de las muestras.

6.1.1 Análisis Químico

Se observó que el primer análisis que se debe de realizar es la pérdida por ignición, ya que este análisis nos arroja información sobre la estabilidad termodinámica de los minerales presentes en la muestra y con la cual nos facilitará la ruta de análisis a seguir.

- * Si la Pérdida por Ignición era menor que 0.75 % encontramos que al aplicar la técnica de Fluorescencia de Rayos-X en polvo, para analizar las muestras en la curva de calibración de clinker y cemento, obteníamos muy buenos análisis químicos, lo cual se pudo corroborar por medio de la Difracción de Rayos-X y mediante la Microscopía Petrográfica, que efectivamente los minerales propios de estas muestras correspondían a las que forman parte del clinker.

- * Si la Pérdida por Ignición era mayor que 0.75 % encontramos que al aplicar la técnica de Fluorescencia de Rayos-X, analizando las pastillas en polvo, los resultados obtenidos no eran tan favorables, ya que obteníamos sumas superiores al 100 %, al realizar los análisis mineralógicos de estas muestras encontramos que conforme iba aumentando la pérdida por ignición íbamos encontrando diferentes fases mineralógicas que las que forman parte del clinker, por lo que se comprobó el efecto de matriz mineralógica en este tipo de muestras. Por lo tanto decidimos establecer este valor de pérdida por ignición como límite.

Al realizar pastillas fundidas, la preparación de la pastilla en vidrio “destruye” la mineralogía original de muestra, y por lo tanto el efecto de matriz mineralógica desaparece, lo cual nos permite analizar las muestras con toda confianza en una curva de calibración formada por estándares previamente caracterizados preparados también como pastillas fundidas.

El segundo análisis a realizar es la determinación del óxido de calcio (CaO) no reaccionado (cal libre), cuanto mayor sea el porcentaje de cal libre presente en una muestra, menor es el grado de reacción o conversión.

Al igual que en la determinación de la pérdida por ignición, para la determinación de la cal libre se estableció un valor límite en la determinación de la cal libre cuyo valor es del 1.0 %, ya que al analizar las muestras nos encontramos con algunas cuyas pérdidas por ignición eran menores a 0.75 % y con un valor de cal libre superior a 1.0 %, las cuales al analizarlas como pastillas polvo en la curva de clinker y cemento, nos daban sumas superiores al 100 %, es decir que la matriz era diferente a la de los estándares, por lo que encontramos que la mejor manera de analizarlas era realizando pastillas de vidrio.

Se encontró que es necesario realizar la determinación de cloro en todas aquellas muestras cuya procedencia sea de las zonas más frías del horno y de las partes bajas del sistema de intercambio de calor (zona de preparación, descarbonatación , 5a. etapa, 4a. etapa), ya que los valores de cloro encontrados en este tipo de muestras oscilaba entre un 0.20 y 0.30 % por lo cual debe de ser considerado dentro del análisis químico. La técnica empleada para realizar esta determinación fué la potenciometría.

Otras determinaciones que es necesario realizar por técnicas alternativas es la determinación de los alcalis (Na_2O y K_2O) y del SO_3 , principalmente cuando el análisis químico de la muestra ha sido obtenido mediante el método de pastillas fundidas, ya que para realizar la pastilla, ésta es sometida a ciclos de calentamiento hasta llegar a una temperatura de 1200 C, en la cual se volatilizan los óxidos mencionados anteriormente.

Resumiendo, la aplicación del método de pastillas en polvo para la obtención del análisis químico, requiere que los estándares y la muestra “problema” presenten los mismos minerales, mientras que en el método de pastillas fundidas la preparación del vidrio “destruye” la mineralogía original de la muestra. Debido a esto, normalmente se selecciona el método de pastillas en polvo cuando se está seguro de que los minerales que componen la muestra son los mismos que los que forman parte de los estándares. Si esto no ocurre, será necesario aplicar el método de pastillas fundidas para obtener los análisis químicos. La determinación de los álcalis, del azufre y el cloro debe ser obtenido por técnicas alternativas para tener resultados confiables.

6.1.2 Análisis Mineralógicos:

Como podemos apreciar en el diagrama, para la obtención del análisis mineralógico, la técnica de difracción de rayos-X puede ser aplicada a todas las muestras encontradas dentro del horno rotatorio y en el sistema de intercambio de calor, además presenta la gran ventaja de realizar la identificación de fases mediante la utilización de un paquete de computación que agiliza la respuesta de los análisis. Las muestras que pudieron ser fácilmente analizadas utilizando la Microscopía Petrográfica mediante la técnica de reflexión fueron todas aquellas que presentaban los minerales propios del clinker, es decir todas aquellas muestras que formaban la costra estable y los anillos que pudieran encontrarse en las zonas de más alta temperatura (Baja Transición, Sinterización y Alta Transición), conocidos como anillos de sinterización. La mayoría de las muestras no pertenecientes a estas zonas, las cuales son conocidas como

incrustaciones, resultaban ser muy porosas, generalmente se desmoronaban al tener contacto físico con ellas y por lo tanto no se pudieron analizar bajo esta técnica. Sin embargo, se encontraron algunas muestras que estaban lo suficientemente densas para resistir la preparación y por lo tanto se pudieron analizar mediante esta técnica, pero al ser observadas al microscopio simplemente no se alcanzaban a apreciar cristales bien definidos más bien lo que se observaba tenía la apariencia de una “masa amorfa” que presentaba una baja reactividad a diferentes ataques selectivos. Por lo tanto, la resolución del microscopio petrográfico resultó baja para este tipo de muestras.

Algunas de las muestras anteriores fueron preparadas y analizadas en el microscopio electrónico a una mayor potencia y lo que se observó en el microscopio petrográfico como “masas amorfas”, resultaron ser aglomerados de belitas (fase mineralógica característica del clinker formada por dos moléculas de CaO y una de SiO₂), de tamaños tan pequeños (1.8µm) que con la magnificación del microscopio petrográfico no era posible apreciar. La ventaja que presenta el microscopio electrónico a parte de la potencia de la magnificación, es que se pueden realizar análisis químicos puntuales sobre algún cristal de interés.

6.2 CUANTIFICACIÓN DE FASES MINERALÓGICAS

Durante el transcurso de la harina cruda a través del sistema de precalentamiento y del horno rotatorio, conforme va aumentando la temperatura, ésta va sufriendo una serie de transformaciones mineralógicas, pasando de calcita, ∞ cuarzo, plagioclasas y demás minerales normalmente encontrados en las materias primas, a los minerales sintéticos que conforman el clinker, la conversión de los minerales no ocurre en un solo paso, por lo que encontraremos compuestos intermedios como la espurrita [Ca₅(SiO₄)CO₃], la mayenita [Ca₁₂Al₁₄O₃₃], la anhidrita [CaSO₄], el sulfoaluminato de calcio [Ca₄Al₆O₁₂SO₄] y posiblemente la gelenita [Ca₂Al₂SiO₇], las cuales han sido consideradas por algunos autores como fases normales que se forman a través de una secuencia de reacción a lo largo del horno rotatorio, o como una consecuencia de las

condiciones químicas y térmicas de la reacción. Todas las demás fases encontradas no podemos precisar si son una consecuencia de las condiciones predominantes del horno, de las materias primas utilizadas para la elaboración de la harina cruda o del combustible alimentado.

Si pudiéramos parar un horno instantáneamente (“congelarlo”) encontraremos que los minerales presentes en el material próximo al punto de entrada de la materia prima, puede ser fácilmente correlacionado con ésta. De la misma manera, conforme el material se acerca a la “salida” por el enfriador, se parecerá más al producto final, es decir, el clinker.

El poder cuantificar los porcentajes de cada fase que forman parte de una mezcla, sería de gran ayuda para darnos cuenta de qué fases se encuentran en mayor concentración y si a éstas verdaderamente se les puede atribuir las formaciones de las costras, anillos e incrustaciones. Los resultados de las cuantificaciones son de gran utilidad para los Ingenieros que controlan el proceso ya que en base a estos resultados son capaces de decidir si es necesario realizar un cambio significativo ya sea en la composición de la harina cruda, si es que consideran que los problemas son ocasionados por los componentes de las materias primas, o cambios en la operación del horno en el caso de que consideren que los problemas son por las condiciones locales prevalecientes durante la operación.

Para la cuantificación de las fases formadas en las costras o anillos localizados en las zonas de más alta temperatura, es decir todas aquellas muestras que cumplen con los requisitos para ser analizadas como clinker según el diagrama de los análisis químicos y mineralógicos, existen las ecuaciones de Bogue o también se pueden cuantificar las fases por el método de Microscopía Petrográfica utilizando la técnica de reflexión.

Algunas otras muestras pueden presentar “caprichosas combinaciones” de silicatos, aluminatos, carbonatos, sulfatos, silicoaluminatos, fluoratos, etc., variando no solo en composición sino también en cantidad, por lo que resulta difícil el cuantificar las mezclas de fases en las muestras encontradas en la zona de descarbonatación, principalmente en la entrada al horno, donde se observó que se acumula una gran cantidad de material, al cual se le conoce como incrustaciones.

Las muestras que yo encontré en dichas zonas y las cuales analicé en el presente trabajo, presentaban las siguientes mezclas de fases:

- 1) C_2S , $CaCO_3$, $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca_2Al_2SiO_7$
- 2) $CaCO_3$, $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca_2Al_2SiO_7$, $Ca_3Mg(SiO_4)_2$, $K_3Na(SO_4)_2$
- 3) C_2S , $CaCO_3$, SiO_2 , $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaMg(CO_3)_2$, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$
- 4) C_2S , $CaCO_3$, SiO_2 , $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca(OH)_2$
- 5) C_2S , $C_{12}A_7$, C_4AF , MgO , CaO , $KAlSi_3O_8$, $CaSO_4$, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$
- 6) C_2S , $C_{12}A_7$, C_4AF , MgO , $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$
- 7) C_2S , $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , CaO , [MgO , K_2SO_4 , KCl , $Ca(OH)_2$]

El punto de partida que tomamos para la cuantificación de fases es la información obtenida por difracción de rayos-X, la cual, con los minerales identificados y con el análisis químico obtenido podemos realizar una serie de aproximaciones estequiométricas, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) Las fases presentan una composición estequiométrica definida (es decir, se asume que son “puras”)
- b) Los elementos que se encuentren presentes en una sola fase determinarán el contenido de la fase en la mezcla.

DIAGRAMA DE FLUJO DE ANALISIS QUIMICO

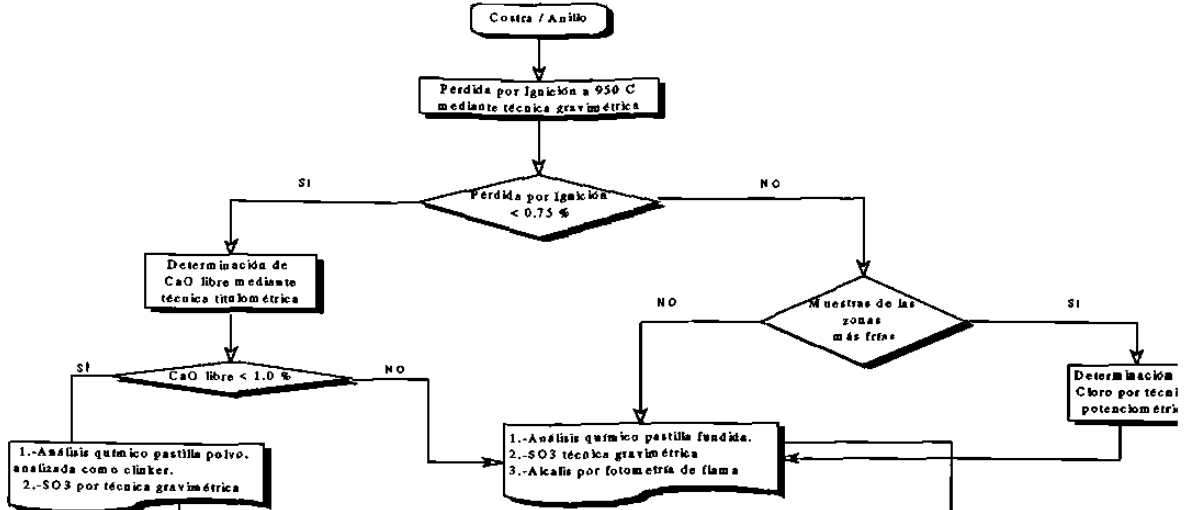
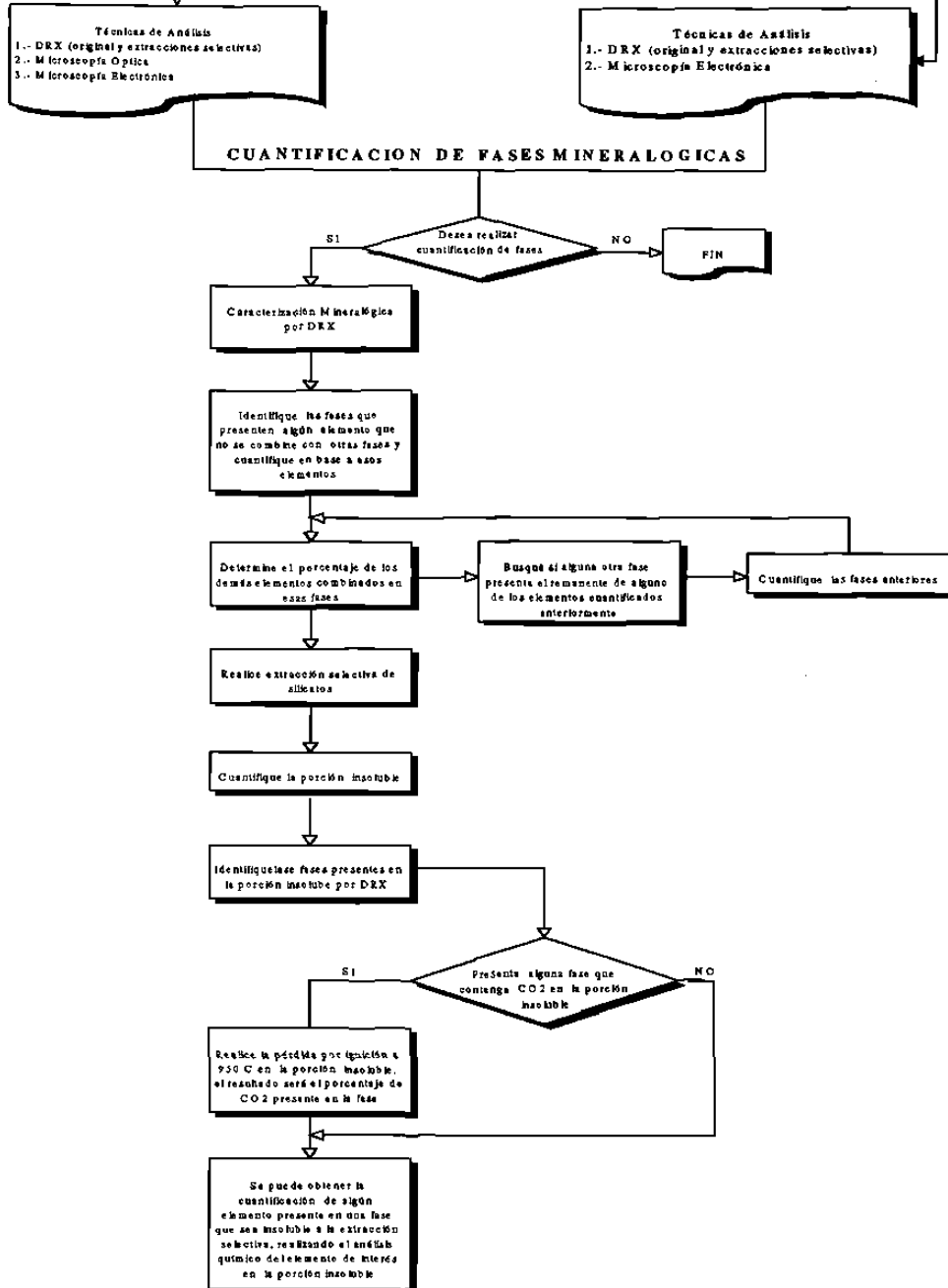


DIAGRAMA DE FLUJO PARA ANALISIS MINERALOGICO



En el diagrama de resultados se sugiere un procedimiento general para llevar a cabo la cuantificación de fases en muestras encontradas principalmente en la zona de descarbonatación y en la entrada del horno.

A continuación se presenta en forma más detallada la cuantificación de una mezcla de fases perteneciente a una de las muestras analizadas:

A partir del análisis de la difracción de rayos-X, sabemos que las fases presentes son:

* C_2S , $CaCO_3$, $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca_2Al_2SiO_7$

Datos necesarios:

- 1) Análisis químico
- 2) CaO libre
- 3) Cuantificación de la porción insoluble de la extracción de silicatos
- 4) Pérdida por ignición a 950 C de la muestra original y de la porción insoluble

% CaO libre	5.67
% de Fase insoluble	37.33
% de Pérdida x ignición muestra original	7.58
% Pérdida x ignición porción insoluble	7.67

Análisis Químico

Elemento	% Peso
SiO ₂	17.38
Al ₂ O ₃	8.19
Fe ₂ O ₃	2.63
CaO	54.64
MgO	1.21
SO ₃	5.22
Na ₂ O	0.50
K ₂ O	2.27
TiO ₂	0.28
P ₂ O ₅	0.10
Mn ₂ O ₃	0.04
P.Ign.	7.58
Total	100.04

Al realizar una extracción de silicatos a la muestra que presenta la anterior mezcla de fases se solubilizan el C_2S y $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ quedando en la porción insoluble el $CaCO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca_2Al_2SiO_7$

Considerando que la pérdida por ignición de la porción insoluble corresponde solamente al CO_2 proveniente del $CaCO_3$ insoluble tenemos:

$$\% \text{ P. Ign. en porción insoluble} = \% \text{ P. Ign. de fase líquida} \times \text{Cantidad de fase líquida}$$

$$\% \text{ P. Ign. en porción insoluble} = 7.67 \times 0.3733$$

$$\% \text{ P. Ign. en porción insoluble} = 2.86, \text{ por lo tanto}$$

$$\% \text{ CO}_2 \text{ en porción insoluble} = 2.86$$

$$\% \text{ CaCO}_3 = \% \text{ CO}_2 \left(\frac{\text{P.M. CaCO}_3}{\text{P.M. CO}_2} \right)$$

$$\% \text{ CaCO}_3 = 2.86 \left(\frac{100.0894}{44.0099} \right)$$

$$\% \text{ CaCO}_3 = 6.50$$

El porcentaje de CO_2 correspondiente a $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ será la diferencia entre la pérdida original menos la pérdida en la porción insoluble.

$$\% \text{ CO}_2 \text{ en } Ca_5(SiO_4)_2CO_3 = \% \text{ Pérdida original} - \% \text{ de Pérdida en porción insoluble}$$

$$\% \text{ CO}_2 \text{ en } Ca_5(SiO_4)_2CO_3 = 7.58 - 2.86$$

$$\% \text{ CO}_2 \text{ en } Ca_5(SiO_4)_2CO_3 = 4.72$$

$$\% \text{ Ca}_5(SiO_4)_2CO_3 = \% \text{ CO}_2 \left(\frac{\text{PM } Ca_5(SiO_4)_2CO_3}{\text{PM } CO_2} \right)$$

$$\% \text{ Ca}_5(SiO_4)_2CO_3 = 4.72 \left(\frac{444.5755}{44.0099} \right)$$

$$\% \text{ Ca}_5(SiO_4)_2CO_3 = 47.68$$

El SiO₂ combinado en esta fase está representado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ comb.} = \% \text{ Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3 \left(\frac{2 \text{ PM SiO}_2}{\text{PM Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3} \right)$$

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ comb.} = 47.68 \left(\frac{2 \times 60.0843}{444.5755} \right)$$

$$\% \text{ SiO}_2 \text{ comb.} = 12.89$$

Por lo tanto nos queda 4.49 % de SiO₂ por asignar entre el C₂S y el Ca₂Al₂SiO₇.

La cantidad de C₄AF se calcula en base al Fe₂O₃ disponible, ya que es la única fase que lo integra en su estructura.

$$\% \text{ de C}_4\text{AF} = \% \text{ Fe}_2\text{O}_3 \left(\frac{\text{PM C}_4\text{AF}}{\text{PM Fe}_2\text{O}_3} \right)$$

$$\% \text{ de C}_4\text{AF} = 2.63 \left(\frac{485.9711}{159.6922} \right)$$

$$\% \text{ de C}_4\text{AF} = 8.00$$

El Al₂O₃ combinado en esta fase está representado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = \% \text{ de C}_4\text{AF} \left(\frac{\text{PM Al}_2\text{O}_3}{\text{PM C}_4\text{AF}} \right)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = 8.00 \left(\frac{101.9613}{485.9711} \right)$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = 1.68$$

Por lo tanto nos queda 6.51 % de Al₂O₃ remanente que se distribuye entre el C₁₂A₇ y el Ca₂Al₂SiO₇ y para saber cuánto corresponde a cada fase, es necesario cuantificar el SiO₂ presente en Ca₂Al₂SiO₇, esto puede determinarse analizando por vía húmeda la porción insoluble, y posteriormente calculando el aluminio combinado en esta fase.

El CaO combinado en esta fase está representado por la siguiente ecuación

$$\% \text{ CaOcomb.} = \% \text{ de } \text{C}_4\text{AF} \left(\frac{4 \text{ PM CaO}}{\text{PM C}_4\text{AF}} \right)$$

$$\% \text{ CaOcomb.} = 8.00 \left(\frac{4 \times 56.0794}{485.9711} \right)$$

$$\% \text{ CaOcomb.} = 3.69$$

El valor obtenido de la determinación de SiO₂ por vía húmeda es de 5.26 %, este valor hay que referirlo a la mezcla original de la siguiente manera:

$$\% \text{ SiO}_2 = (\% \text{ SiO}_2)_{\text{V.H.}} \times \text{Cantidad de porción insoluble}$$

$$\% \text{ SiO}_2 = 5.26 \times 0.3733$$

$$\% \text{ SiO}_2 = 1.96$$

La cantidad de Ca₂Al₂SiO₇ presente en base al SiO₂ disponible en la porción insoluble, se determina de la siguiente manera:

$$\% \text{ Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = \% \text{ SiO}_2 \left(\frac{\text{PM Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7}{\text{PM SiO}_2} \right)$$

$$\% \text{ Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = 1.96 \left(\frac{274.2044}{60.0843} \right)$$

$$\% \text{ Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 = 8.94$$

El CaO combinado en esta fase está representado por la siguiente ecuación

$$\% \text{ CaOcomb.} = \% \text{ Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \left(\frac{2 \text{ PM CaO}}{\text{PM Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7} \right)$$

$$\% \text{ CaOcomb.} = 8.94 \left(\frac{2 \times 56.0794}{274.2044} \right)$$

$$\% \text{ CaOcomb.} = 3.66$$

El Al_2O_3 combinado en esta fase está representado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = \% \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \left(\frac{\text{PM Al}_2\text{O}_3}{\text{PM Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7} \right)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = 8.94 \left(\frac{101.9613}{274.2044} \right)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.} = 3.32$$

El SiO_2 remanente es el que se combina para formar el C_2S

$$\% \text{SiO}_2 \text{ remanente} = \% \text{SiO}_2 \text{ total} - \% \text{SiO}_2 \text{ comb.}$$

$$\% \text{SiO}_2 \text{ remanente} = 17.38 - (12.89 + 1.96)$$

$$\% \text{SiO}_2 \text{ remanente} = 2.53$$

El porcentaje de C_2S está representado por la siguiente ecuación:

$$\% \text{C}_2\text{S} = \% \text{SiO}_2 \text{ reman.} \left(\frac{\text{PM C}_2\text{S}}{\text{PM SiO}_2} \right)$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = 2.53 \left(\frac{172.2431}{60.0843} \right)$$

$$\% \text{C}_2\text{S} = 7.25$$

El aluminio remanente es el que se combina para formar el C_{12}A_7 .

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ remanente} = \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ total} - \% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ comb.}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ remanente} = 8.19 - (1.68 + 3.32)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ remanente} = 3.19$$

El porcentaje de $C_{12}A_7$ está representado por la siguiente ecuación

$$\% C_{12}A_7 = \% Al_2O_3 \text{ reman. } \left(\frac{PM C_{12}A_7}{7 PM Al_2O_3} \right)$$

$$\% C_{12}A_7 = 3.19 \left(\frac{1386.6819}{7 \times 101.9613} \right)$$

$$\% C_{12}A_7 = 6.20$$

Resumiendo tenemos:

$$\% C_2S = 7.25$$

$$\% C_{12}A_7 = 6.20$$

$$\% Ca_2Al_2SiO_7 = 8.94$$

$$\% C_4AF = 8.00$$

$$\% Ca_5(SiO_4)_2CO_3 = 47.68$$

$$\% CaCO_3 = 6.50$$

Realizando un balance del CaO combinado en todas las fases tenemos un % de 48.79 más la adición del % de CaO libre, nos dá una suma de 54.46 % de CaO total, obteniendo un % de recuperación del 99.70 del % de CaO obtenido del análisis químico.

El diagrama 2 que se presenta en la parte inferior resume la ruta de análisis para la cuantificación de fases en la muestra I.

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

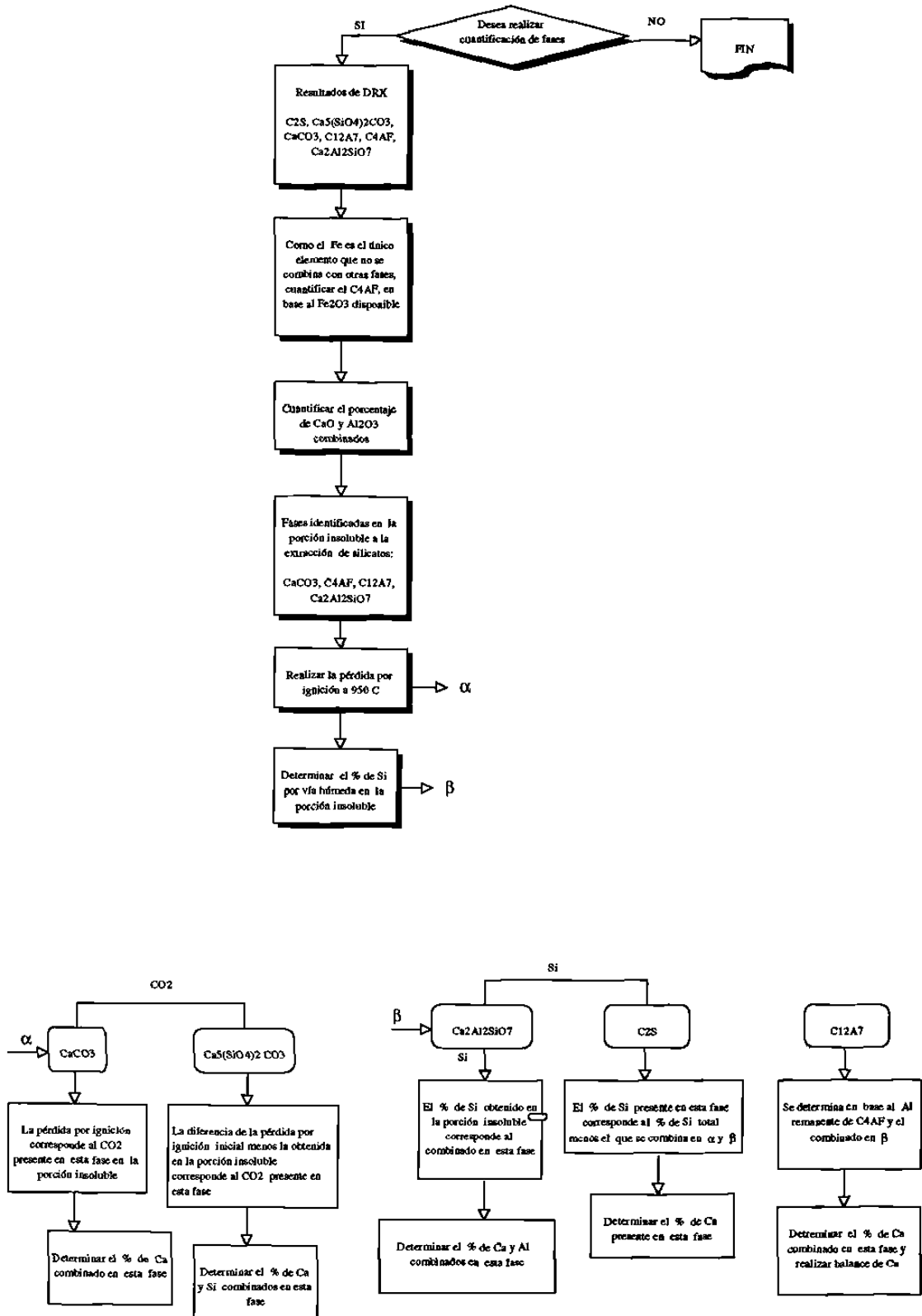


Diagrama 2. Cuantificación de Fases en muestra 1

CAPÍTULO 7

RESULTADOS POR PLANTAS

7.1 RESULTADOS DE PLANTAS:

7.1.1 Tendencias químicas

Los análisis químicos y mineralógicos de las costras y anillos formados a lo largo de los hornos rotatorios muestreados, pueden visualizarse en las figuras 7, 8, 9 y 10 (ver Anexo B); en las cuales se puede observar que las muestras pertenecientes a las zonas donde prevalece la temperatura más alta, es decir donde la formación de una costra estable es normal para la protección de la coraza del horno, no difieren en gran cantidad con el análisis químico del clinker producido en cada caso, si tomamos en cuenta que los análisis químicos son los proporcionados en la tabla 9:

Tabla 9. Análisis Químicos del Clinker

ELEMENTO	PTA. TAMUÍN	PTA. HUICHAPAN	PTA. VALLES
SiO ₂	20.20	21.16	
Al ₂ O ₃	6.09	5.58	
Fe ₂ O ₃	2.80	3.10	
CaO	65.56	66.02	
MgO	1.10	1.40	
SO ₃	2.73	0.78	
Na ₂ O	0.24	0.19	
K ₂ O	1.22	0.96	
TiO ₂	0.17	0.19	
P ₂ O ₅	0.05	0.03	
Mn ₂ O ₃	0.04	0.04	
PxIgn.	0.35	0.47	
Suma	100.55	99.92	

Las zonas subsecuentes a las de alta temperatura, en teoría, no deberían de presentar formaciones de costras, pero en la práctica la mayoría de las veces esto no se lleva a cabo ya sea porque las materias primas que forman la harina cruda presenten un alto contenido de material volátil, también puede ser una consecuencia de la composición química del combustible utilizado, generalmente combustóleo, ya que éste posea un alto contenido de volátiles, ó debido a un descontrol de temperaturas en esas zonas del horno .

En todos los hornos muestreados se encontraron formaciones de incrustaciones en la boca del horno, el back end y la caja de humos, los análisis químicos de estas muestras además de las encontradas en las zonas de preparación y descarbonatación revelan un gran contenido de material volátil (Na_2O , K_2O , SO_3 y Cl) en comparación con las muestras obtenidas en las zonas de alta temperatura.

Para ver el comportamiento de los principales óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO) a través del horno rotatorio se representaron gráficamente los porcentajes obtenidos de los análisis químicos en base ignea (considerando la pérdida por ignición como cero), en los cuales se observó una considerable disminución en el contenido de estos óxidos para este tipo de muestras en tres de las cuatro plantas analizadas (ver figuras 11, 12, 13 y 14); los gráficos presentes en cada una de las figuras sobre la parte inferior representan las mismas tendencias químicas pero sin la cantidad de material volátil, por lo tanto, podemos deducir que en las tres plantas que presentaban este comportamiento se tenía un problema de dilución por volátiles, y que posiblemente éstos hayan sido la causa principal de estas formaciones ya que durante el proceso de quemado se forman los sulfatos alcalinos y los cloruros, al llegar a las regiones de más alta temperatura estos compuestos se vaporizan y son transportados junto con los gases a las regiones más frías donde se condensan a temperaturas de 700 a 800 C sobre la harina cruda alimentada regresando nuevamente a las zonas más calientes donde nuevamente son vaporizados, creándose un mecanismo interno de recirculación de volátiles en el sistema de precalentamiento⁽⁷⁾.

En el caso de planta Huichapan, en la cual no se presenta el mismo comportamiento de las tendencias químicas, es importante mencionar que también presenta un alto contenido de volátiles pero la relación $\text{SO}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ es inferior a la unidad, contrario a las otras tres plantas, por lo que más específicamente podemos deducir que el exceso de SO_3 es el que produce la dilución sobre los principales óxidos en las incrustaciones.

La tendencia química de los materiales volátiles, SO_3 , Na_2O y K_2O , puede visualizarse en las figuras 15, 16, 17 y 18, en los cuales puede observarse que éstos tienden a concentrarse hacia la parte más fría del horno.

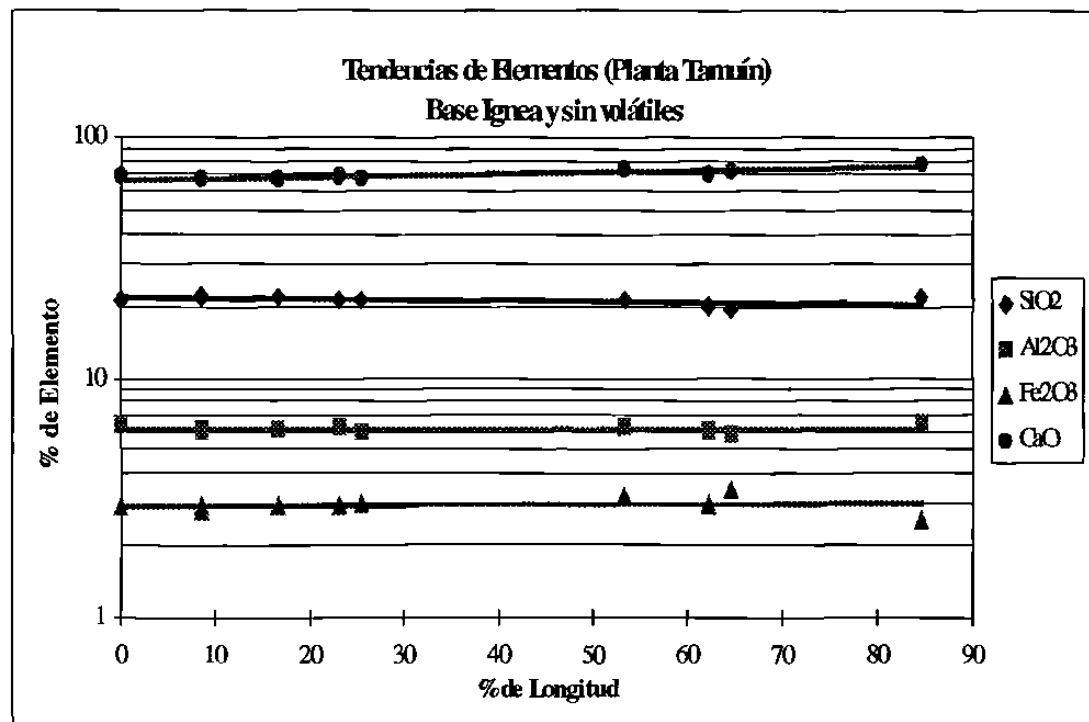
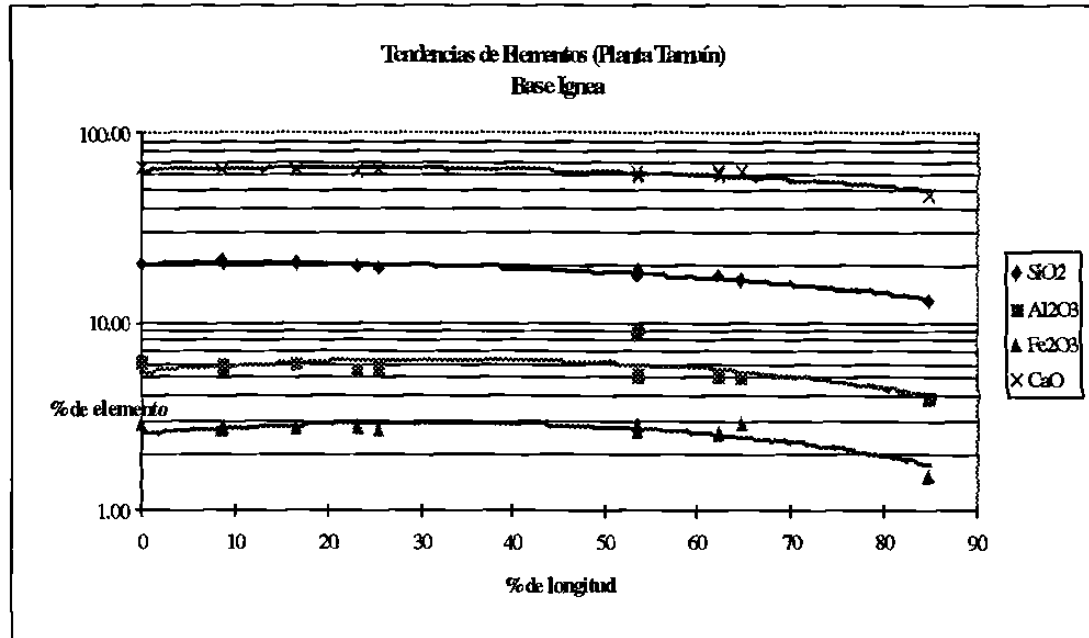


Figura 11. Tendencias de Análisis Químicos de Planta Tamuín

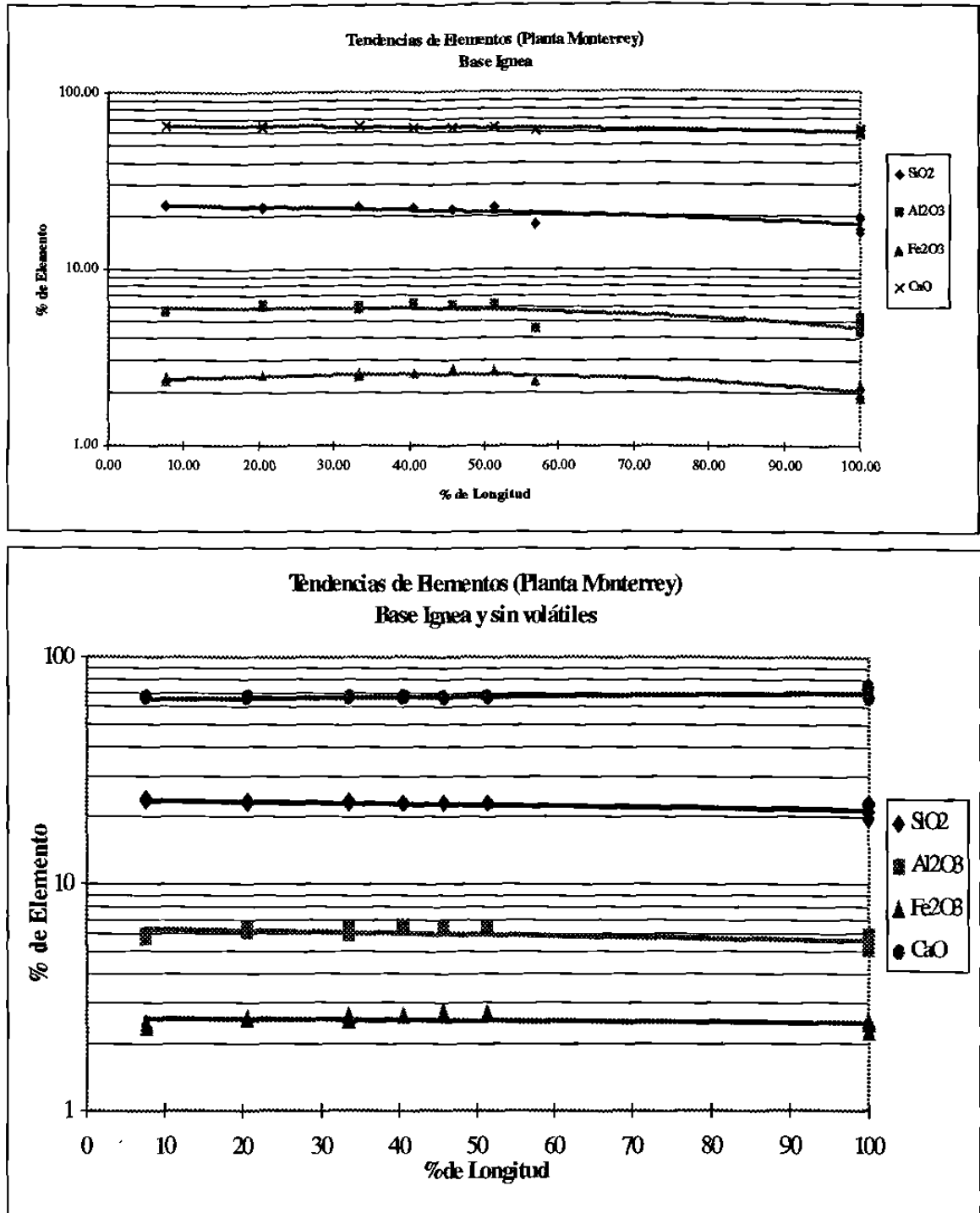


Figura 12. Tendencias de Análisis Químicos de Planta Monterrey

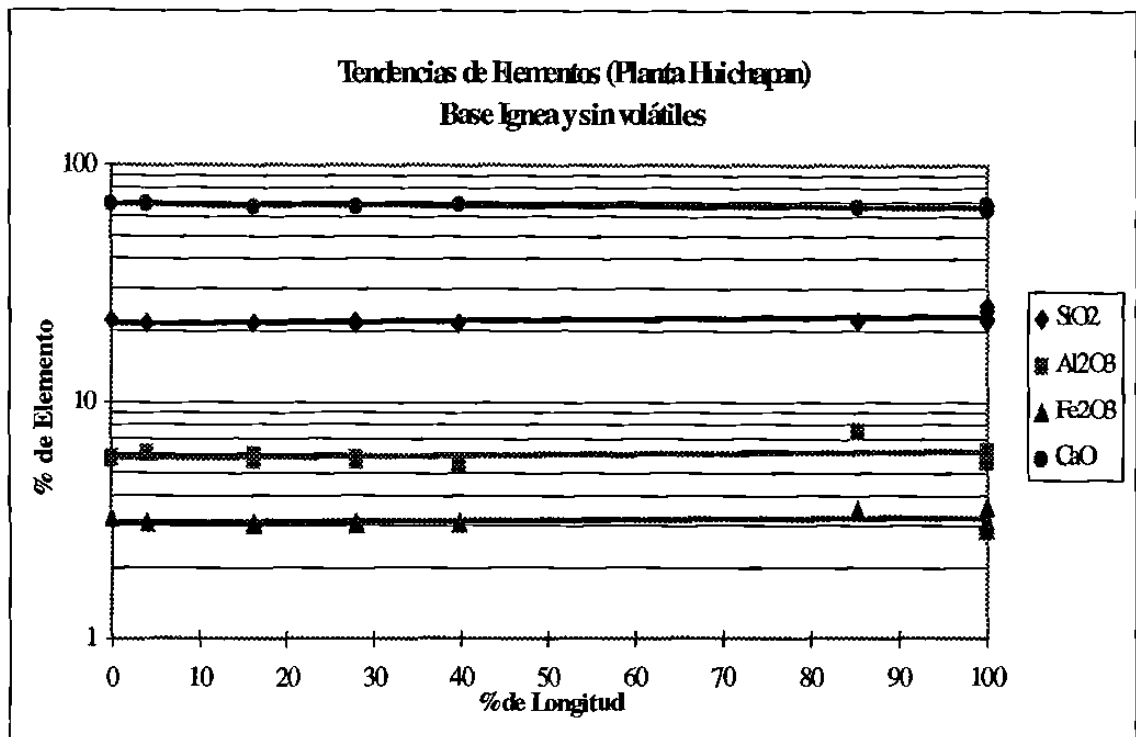
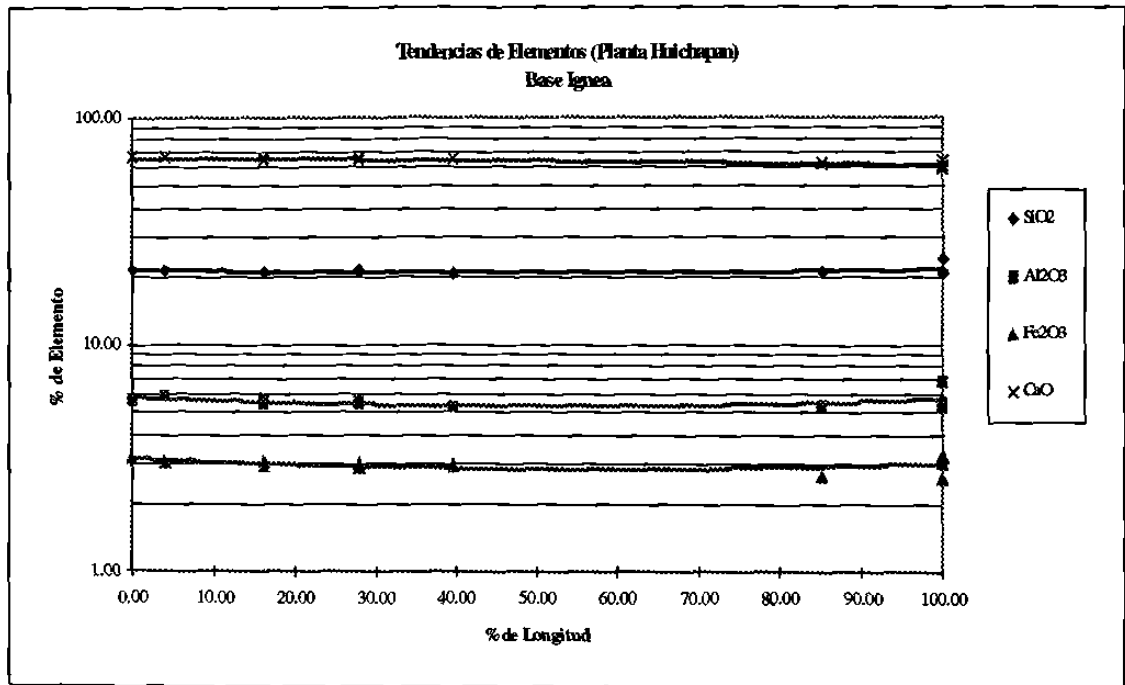


Figura 13. Tendencias de Análisis Químicos de Planta Huichapan

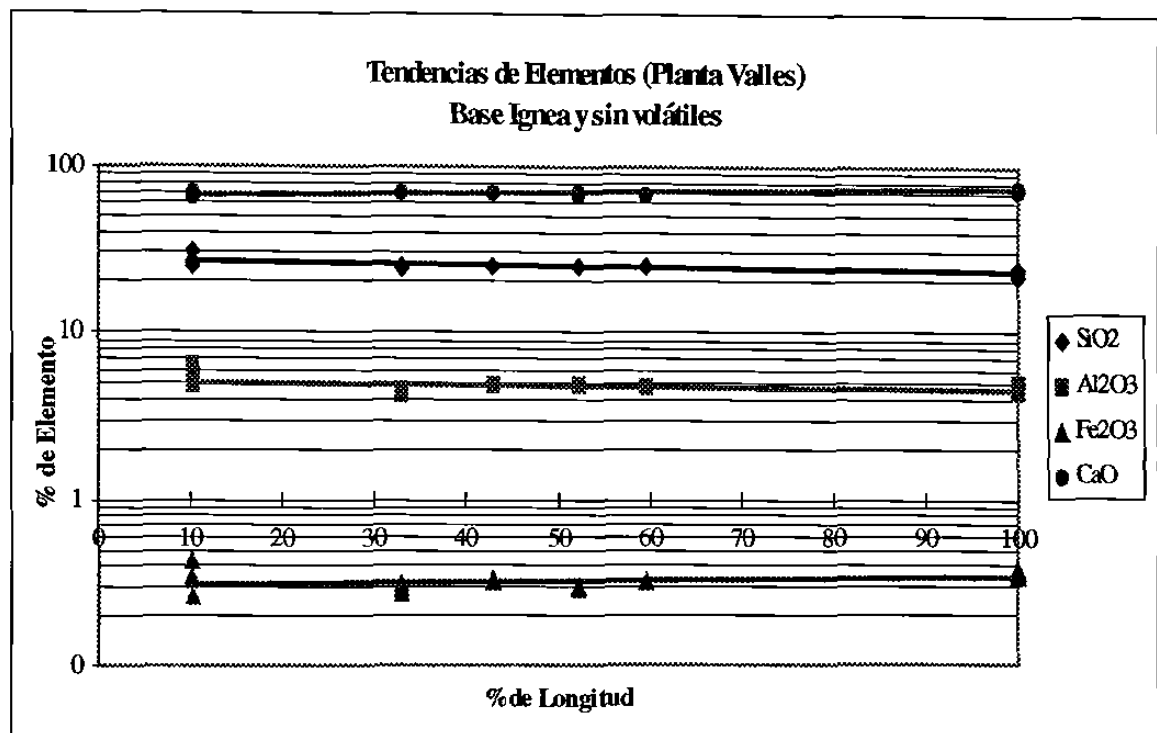
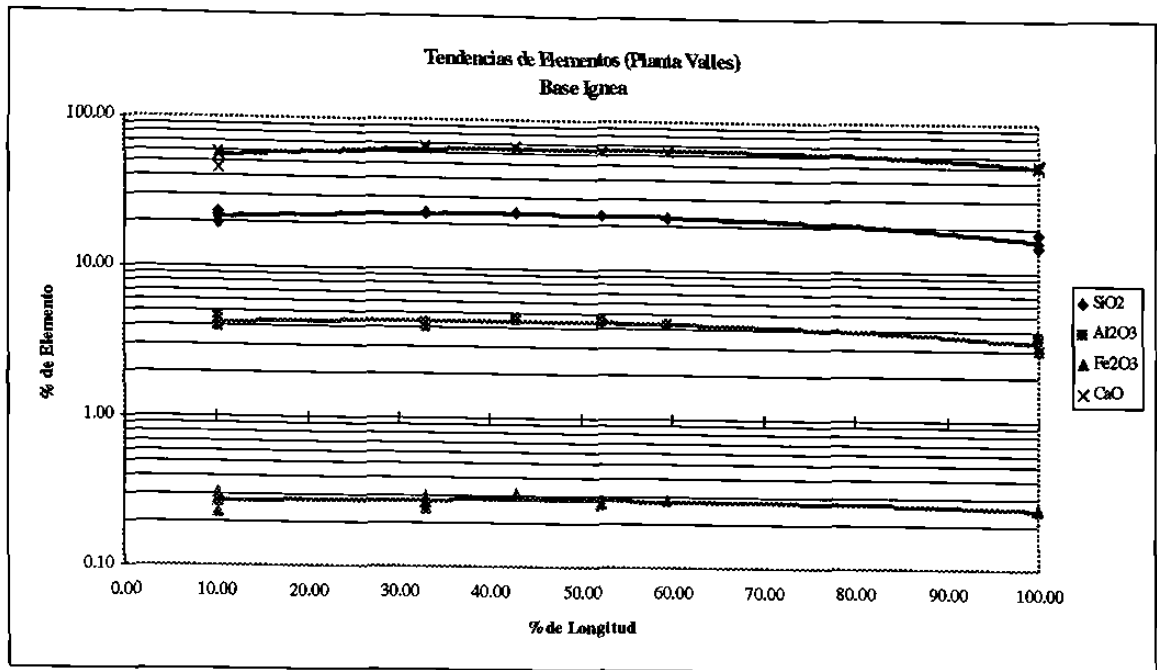


Figura 14. Tendencias de Análisis Químicos de Planta Valles

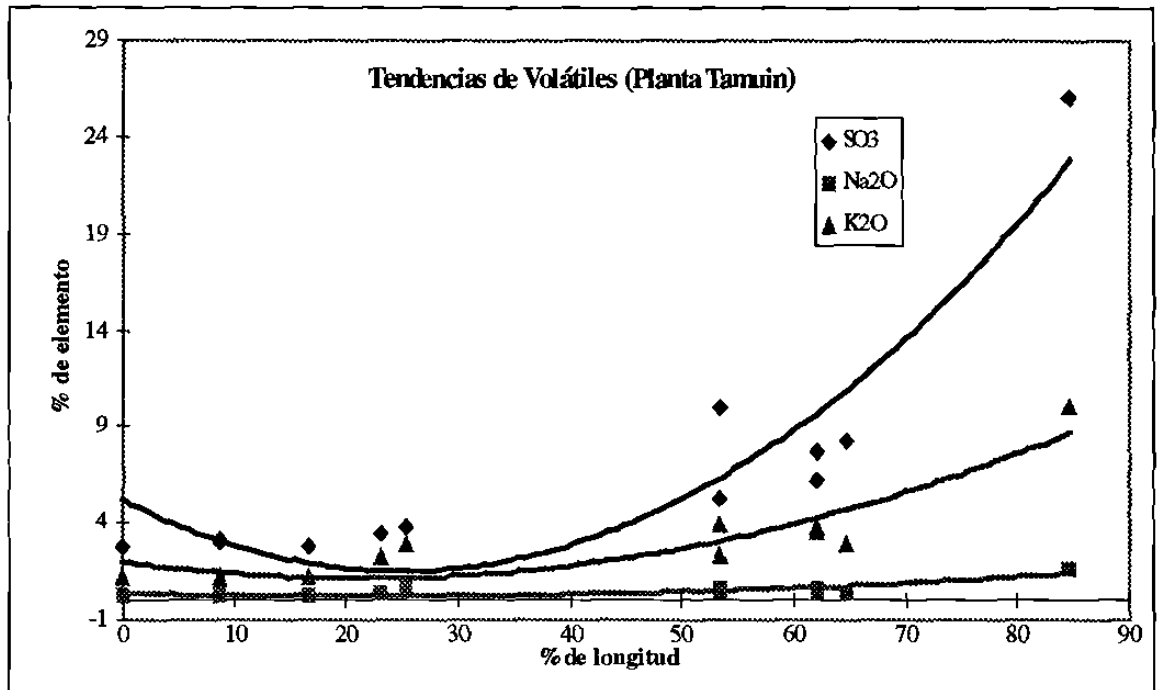


Figura 15. Tendencia química de los volátiles en Planta Tamuín

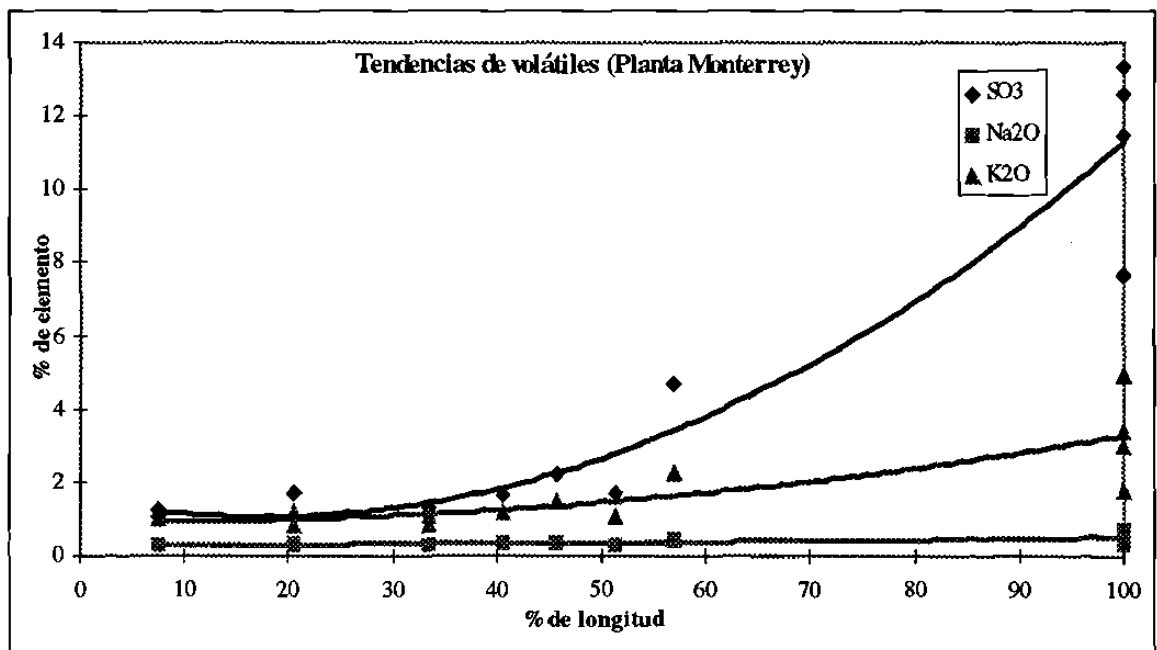


Figura 16. Tendencia química de los volátiles en Planta Monterrey

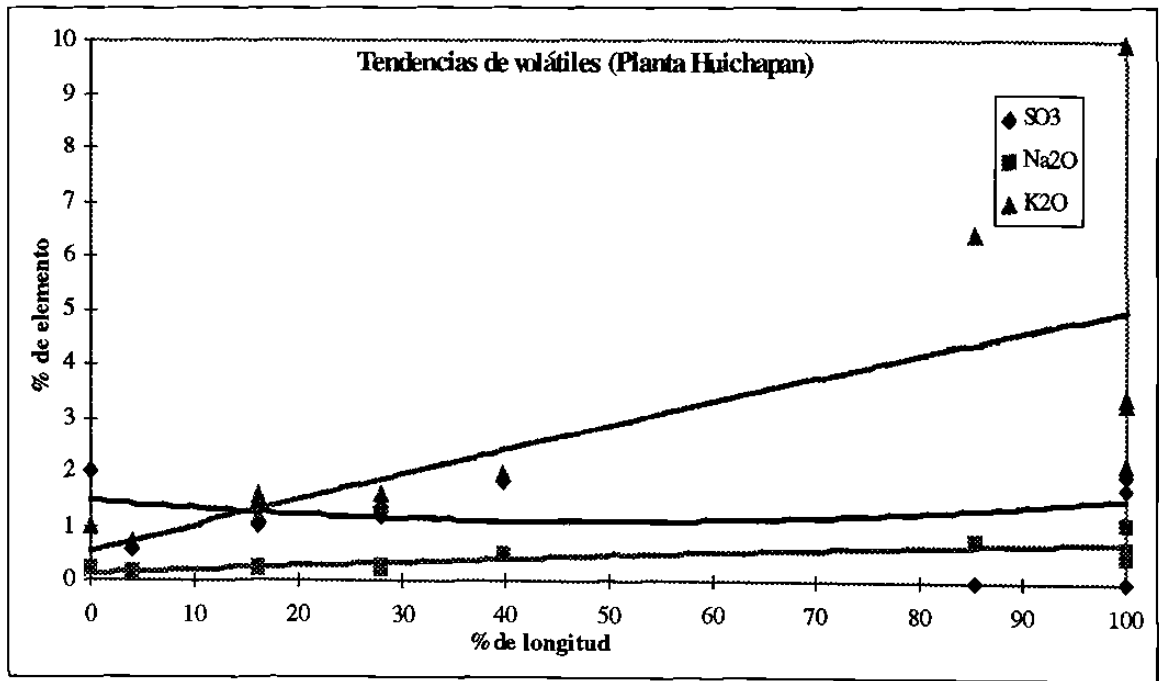


Figura 17. Tendencia química de los volátiles en Planta Huichapan

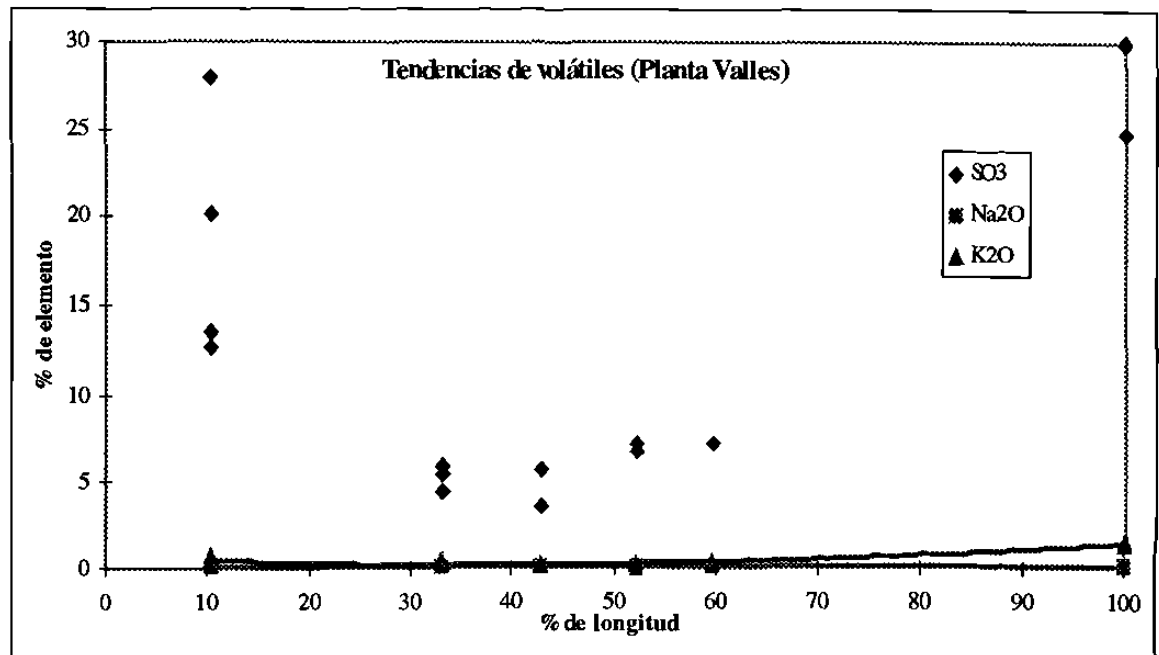


Figura 18. Tendencia química de los volátiles en Planta Valles

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- * Se propone una metodología para analizar de una manera más rápida y eficiente las muestras de costras, anillos e incrustaciones formados en los hornos rotatorios de cemento

- * Se propone una ruta a seguir para realizar cuantificaciones aproximadas de las fases mineralógicas presentes principalmente en la zona de Descarbonatación.

CAPÍTULO 9

REFERENCIAS

REFERENCIAS

1. St. Chromy and M. Weber, Brün. The process of ring formation in rotary cement kilns. Zement Kalk Gips. September 1981. pp. 453-457.
2. Von H, M. Sylla. Investigations on the formation of rings in rotary cement kilns. Zement Kalk Gips. October 1974. pp. 499-507.
3. Kurdowski, W. Syngenite - The cause of ring formation in kilns. Cement Wapno Gips. November 1987. pp. 31-35.
4. F. Becker and W. Schrämli. Build-up of Rings caused by Spurrite Formation. Cement and Lime Manufacture. September 1969. p. 91.
5. Les Gutzwiller and H. Daniel Banyay. Cement plant preheater fan build-up control. World Cement. November 1996. pp. 42-47.
6. Dr. P Bartha, Using magnesia-spinel bricks to prevent the formation of rings in rotary cement kilns. World Cement. March 1990. pp. 98-100.
7. V K Arora, Y P Sethi and G C Pandey. Coating and build-up problems in the cement industry. World Cement. December 1996. pp. 64-68.
8. Robert E. Treybal. Operaciones de Transferencia de Masa. Mc. Graw Hill. 2 Edición. p.100.
9. Revista Combustión & Clinkerización Año 4 N° 12. Enero-Febrero 1998. pp.19-23

10. Alice E. Moore. The sequence of compound formation in Portland cement rotary kilns Part 1. *Cement Technology*. May/June 1976. pp. 85-91.
11. Alice E. Moore. The sequence of compound formation in Portland cement rotary kilns-Part 2. *Cement Technology*. July/August 1976. pp. 134-138.
12. D. Herfort, E.L. Coulthard, S. Grundvig & H.D. Zimmermann. Mineralogy of Coating in a Precalciner Kiln. *Proceedings of the Twentieth International Conference on Cement Microscopy*. April 1998. pp. 139-150.

LITERATURA

13. Taylor H. F. W., *Cement Chemistry*. Academic Press. London, 1990.
14. Anthony R. West. *Solid State Chemistry and Its Applications*. Wiley & Sons.
15. Ron Jenkins. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. Wiley & Sons.
16. Vogel's . *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Longman. 4a. Ed.. 1978

ANEXO A

CUANTIFICACIÓN DE FASES

CUANTIFICACION DE FASES MINERALOGICAS

* Para la siguiente mezcla de fases: CaCO_3 , $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$, C_{12}A_7 , C_4AF , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cuantificación de CaCO_3 y $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ mediante las pérdidas por ignición de la muestra original y de la extracción de silicatos, como se procedió para el ejemplo anterior.
- 2) La cuantificación de C_4AF mediante el % de Fe_2O_3 disponible.
- 3) La cantidad de $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ se obtendría del % de MgO disponible.
- 4) La cantidad de $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ se obtendría del % de SiO_2 remanente [total menos el que se combina para formar $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$ y $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$].
- 5) La cantidad de C_{12}A_7 se obtendría del % Al_2O_3 remanente [total menos el que se combina para formar C_4AF y $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$].
- 6) La cantidad de $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, se obtendría de % de K_2O disponible.

El diagrama 3 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis.

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

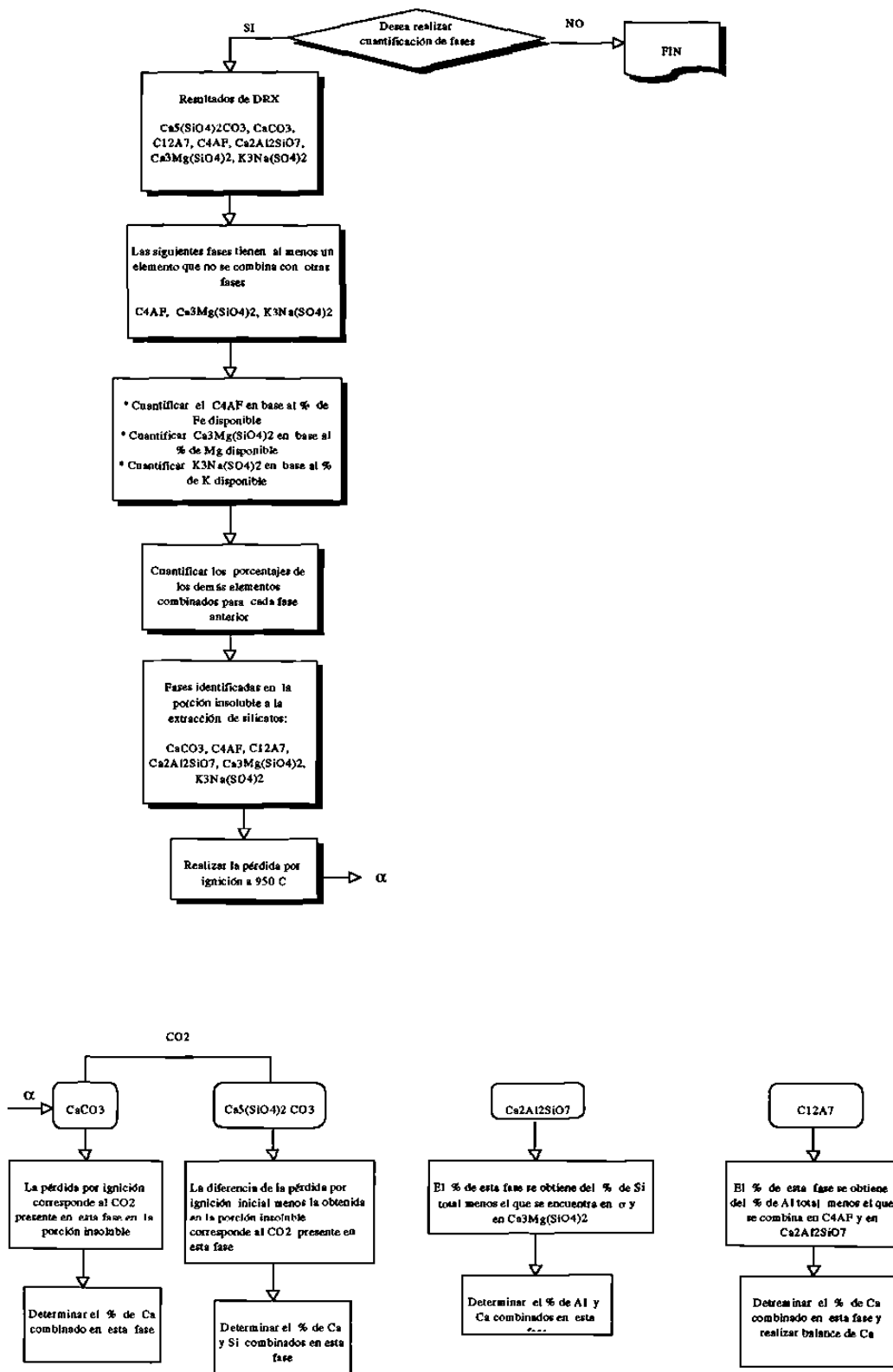


Diagrama 3. Cuantificación de Fases en muestra 2

* Para la siguiente mezcla de fases: C_2S , $CaCO_3$, SiO_2 , $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaMg(CO_3)_2$, $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$, la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cantidad de $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$ en base al % de K_2O disponible.
- 2) La cantidad de $CaMg(CO_3)_2$ en base al % de MgO disponible.
- 3) La cantidad de $Ca_2Al_2SiO_7$ en base al % de Al_2O_3 disponible.
- 4) La cantidad de $CaCO_3$ en base a la pérdida por ignición de la porción insoluble de la extracción de silicatos.
- 5) La cantidad de C_2S se calcula en base al % de CaO remanente [total menos la suma del CaO libre más el CaO que se combina con $K_2Ca(SO_4) \cdot 2H_2O$, $CaMg(CO_3)_2$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $CaCO_3$, C_2S].
- 6) La cantidad de SiO_2 se calcula en base al % de SiO_2 remanente (total menos el que se combina con $Ca_2Al_2SiO_7$ y C_2S).

El diagrama 4 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

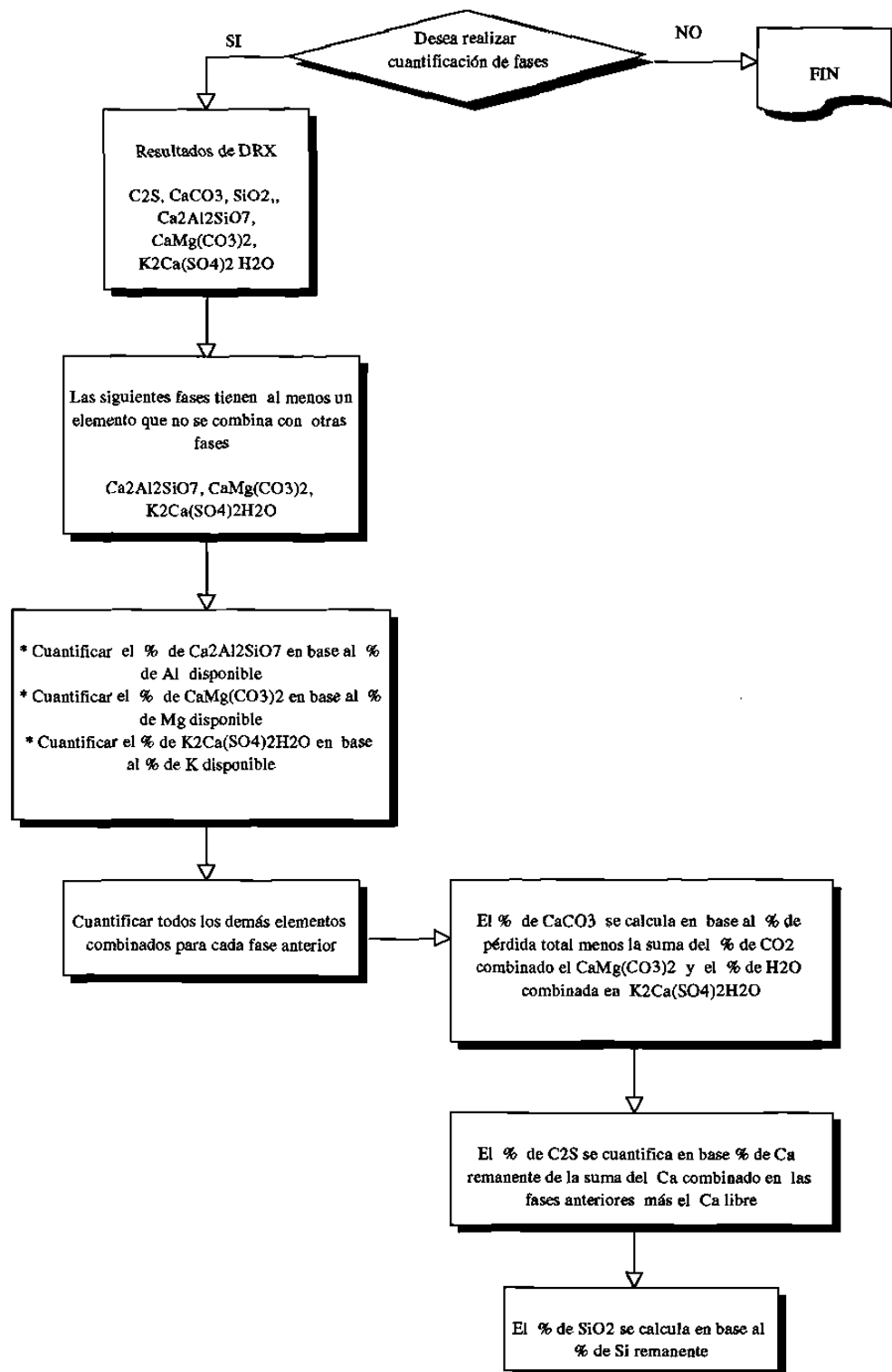


Diagrama 4. Cuantificación de Fases en muestra 3

* Para la siguiente mezcla de fases: C_2S , $C_{12}A_7$, C_4AF , MgO , CaO , $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cantidad de C_2S se calcula en base al % de SiO_2 disponible.
- 2) La cantidad de C_4AF se calcula en base al % de Fe_2O_3 disponible.
- 3) La cantidad de $C_{12}A_7$ se calcula en base al % de Al_2O_3 remanente (total menos el que se combina con C_4AF).
- 4) La cantidad de MgO en base al % de MgO disponible.
- 5) La cantidad de CaO es la misma que el % de CaO libre.
- 6) La cantidad de $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ se calcula en base al % de K_2O disponible.

El diagrama 5 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

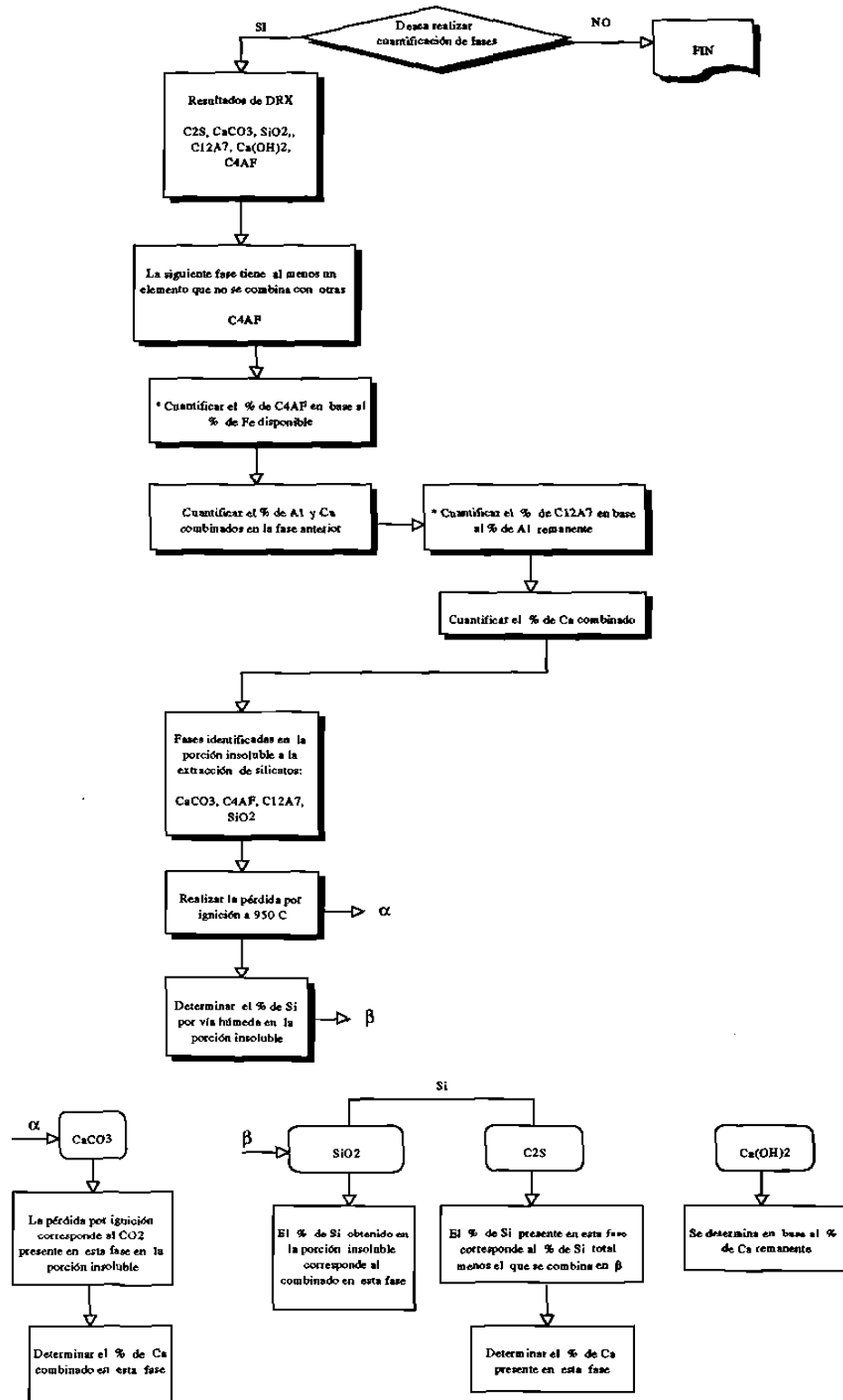


Diagrama 5. Cuantificación de Fases en muestra 4

* Para la siguiente mezcla de fases: C_2S , $C_{12}A_7$, C_4AF , MgO , CaO , $KAlSi_3O_8$, $CaSO_4$, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cantidad de C_4AF se calcula en base al % de Fe_2O_3 disponible.
- 2) La cantidad de CaO es la misma del % de CaO libre.
- 3) La cantidad de MgO en base al % de MgO disponible.
- 4) La cantidad de $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ puede calcularse del % de K_2O disponible en la porción insoluble de la extracción de silicatos, ya que esta fase permanece insoluble, mientras que el $KAlSi_3O_8$ se solubiliza (según las difracciones de la muestra original y de la extracción).
- 5) La cantidad de $KAlSi_3O_8$ se calcula en base al % de K_2O remanente (total menos el que se combina con $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$).
- 6) La cantidad de C_2S se calcula en base al % de SiO_2 remanente (total menos el que se combina con $KAlSi_3O_8$).
- 7) La cantidad de $C_{12}A_7$ se calcula en base al % de Al_2O_3 remanente (total menos el que se combina con C_4AF y $KAlSi_3O_8$).
- 8) La cantidad de $CaSO_4$ se calcula en base al % de SO_3 remanente (total menos el que se combina con $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$).

El diagrama 6 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

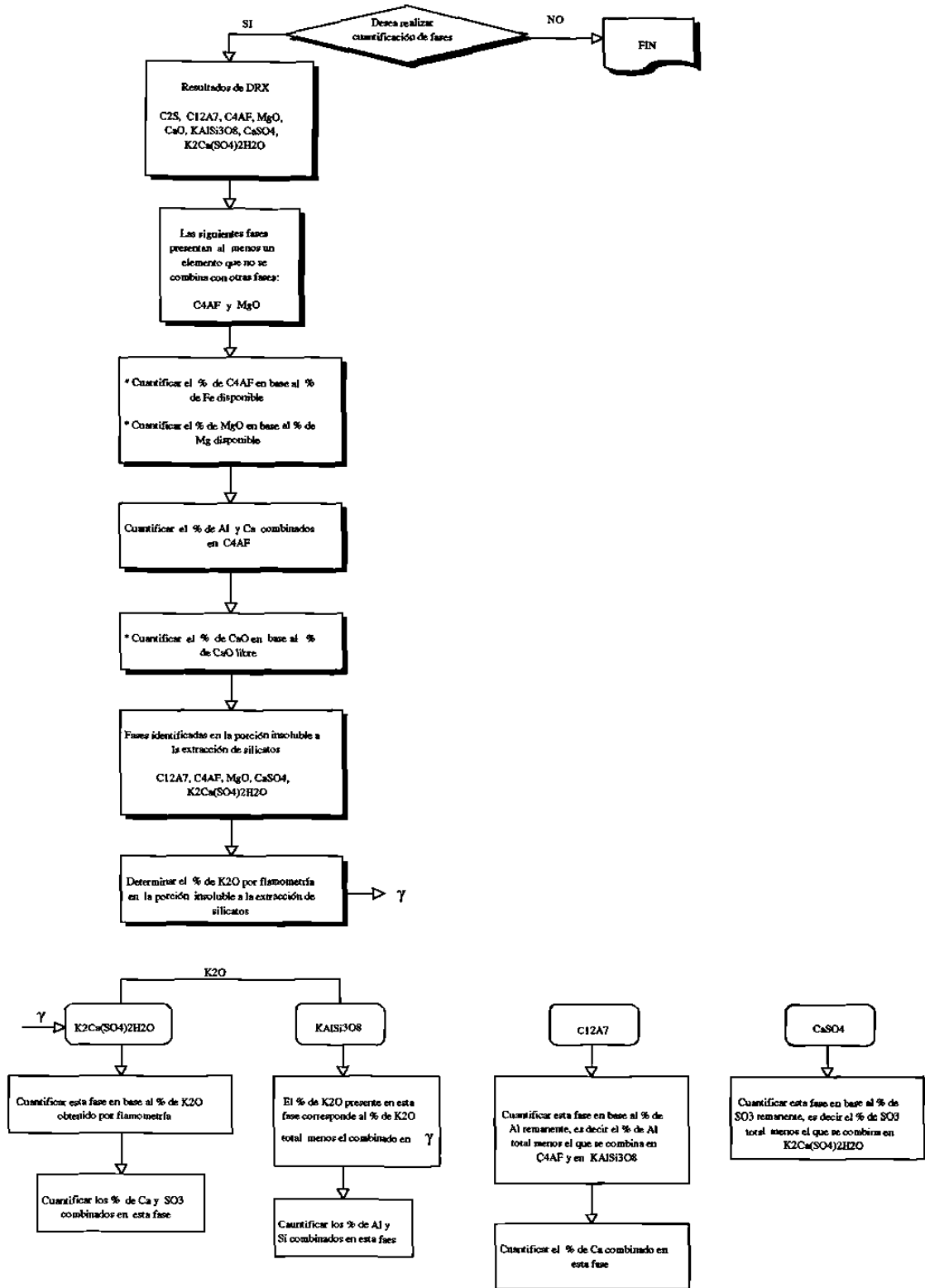


Diagrama 6. Cuantificación de Fases en muestra 5

* Para la siguiente mezcla de fases: C_2S , $CaCO_3$, SiO_2 , $C_{12}A_7$, C_4AF , $Ca(OH)_2$ la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cantidad de $CaCO_3$ en base a la pérdida por ignición de la porción insoluble de la extracción de silicatos.
- 2) La cantidad de C_4AF se calcula en base al % de Fe_2O_3 disponible.
- 3) La cantidad de $C_{12}A_7$ se calcula en base al % de Al_2O_3 remanente (total menos el que se combina con C_4AF).
- 4) La cantidad de SiO_2 se calcula en base al % de SiO_2 disponible en la porción insoluble de la extracción de silicatos, ya que este permanece insoluble.
- 5) La cantidad de C_2S se calcula en base al % de SiO_2 remanente (total menos el que no se combina).
- 6) La cantidad de $Ca(OH)_2$ se calcula en base al % de CaO remanente (total menos la suma del CaO libre más el CaO que se combina con C_2S , $CaCO_3$, $C_{12}A_7$ y C_4AF).

El diagrama 7 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

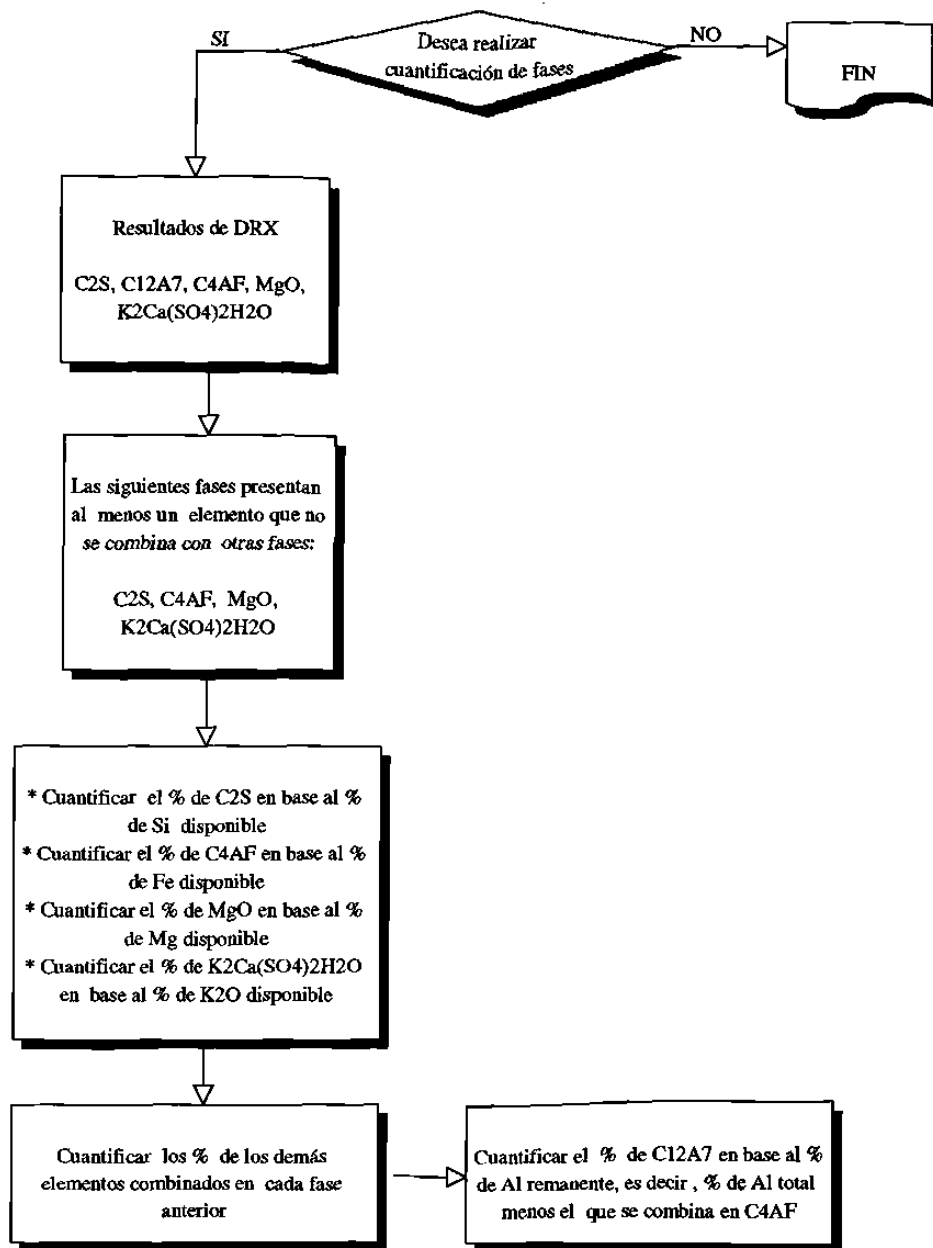


Diagrama 7. Cuantificación de Fases en muestra 6

* Para la siguiente mezcla de fases: C_2S , $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$, $C_{12}A_7$, C_4AF , CaO , [MgO , K_2SO_4 , KCl , $Ca(OH)_2$], la cuantificación puede obtenerse de la siguiente manera:

- 1) La cantidad de C_4AF se calcula en base al % de Fe_2O_3 disponible.
- 2) La cantidad de $C_{12}A_7$ se calcula en base al % de Al_2O_3 remanente (total menos el que se combina con C_4AF).
- 3) La cantidad de CaO es la misma del % de CaO libre.
- 4) La cantidad de $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$ se calcula en base a la pérdida por ignición de la muestra original.
- 5) La cantidad de C_2S se calcula en base al % de SiO_2 remanente [total menos el que se combina con $Ca_5(SiO_4)_2CO_3$].
- 6) Si en la mezcla anterior apareciera K_2SO_4 , la cantidad de esta fase se calcula en base al % de SO_3 .
- 7) En el caso de que se presentara KCl , el % de esta fase se calcula en base al % de K_2O disponible.
- 8) En el caso de que se presentara MgO , el cálculo de esta fase se hará en base al % de MgO disponible.

El diagrama 8 nos muestra la forma esquemática de realizar el análisis

DIAGRAMA DE CUANTIFICACION DE FASES

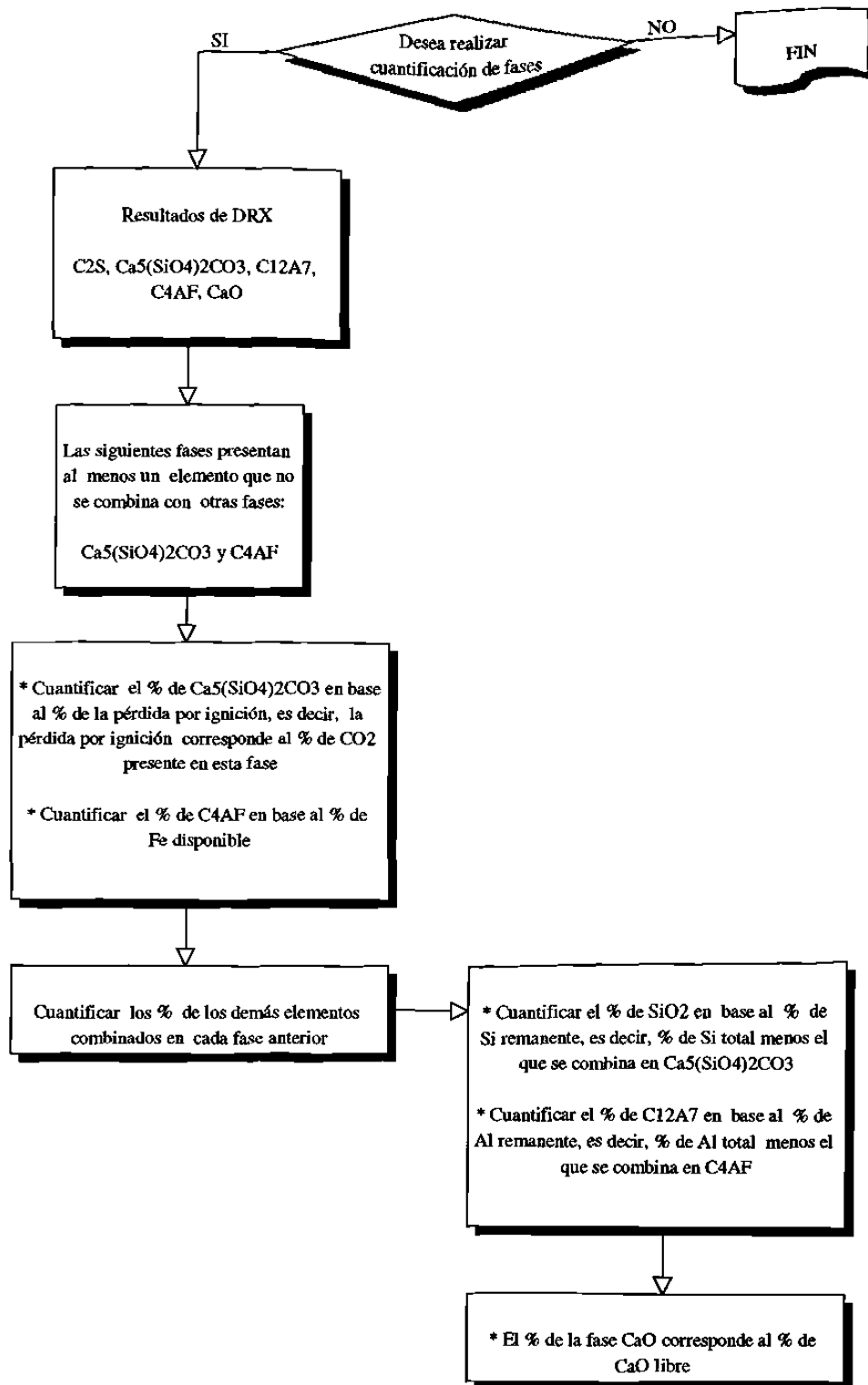


Diagrama 8. Cuantificación de Fases en muestra 7

ANEXO B

DIAGRAMAS DE HORNOS ROTATORIOS

