

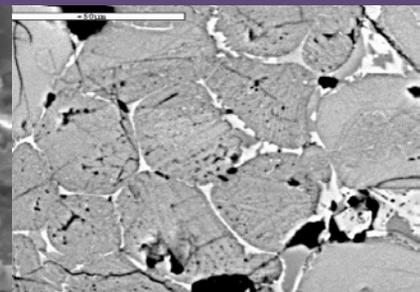
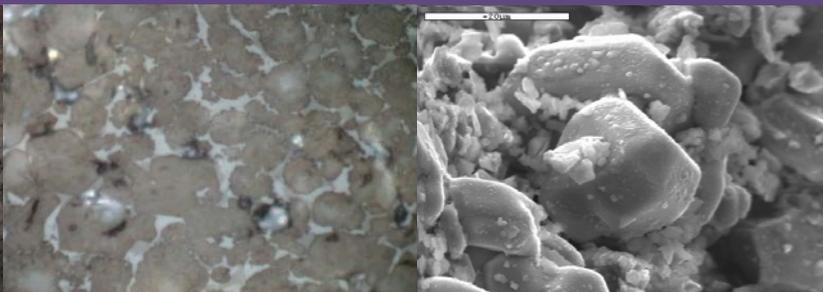


Universidad de León

Departamento de Tecnología Minera, Topográfica y de Estructuras

Optimización del proceso de producción de **clínker**. Aplicación a la factoría de Tudela Veguín

Ana M. Castañón García
Junio 2011





UNIVERSIDAD DE LEÓN

**Departamento de Tecnología Minera, Topográfica y de
Estructuras**

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
PRODUCCIÓN DE CLÍNKER. APLICACIÓN
A LA FACTORÍA DE TUDELA VEGUÍN**

**Optimization of the clinker production process.
Application to the Tudela-Veguín Factory.**

Memoria presentada para optar al grado de **Doctor Ingeniero de Minas**

Presentada por:

Ana M^a Castañón García

Directores:

Dr. D. Santiago García Granda

Dra. D^a Ana M. Guerrero Bustos

Dr. D. Manuel José Camino Llerandi

León, junio de 2011

Crear posible algo es hacerlo cierto.
C.F. Hebbel

A mi familia

Prólogo

El desarrollo tecnológico y su aplicación al sector productivo son dos caras de una misma moneda, pues el primero pierde su sentido si no se desarrolla plenamente mediante aplicaciones prácticas en procesos industriales más eficientes. La clásica cuestión sobre, *qué fue primero el huevo o la gallina*, puede transformarse en nuestro ámbito en la siguiente pregunta, *qué va por delante la teoría o la práctica*. En la primera de las cuestiones planteadas, es posible que exista una indecisión que perdurará tanto como perduren las teorías sobre el principio de las cosas, aunque los desarrollos en biología molecular van explicando inexorablemente las cuestiones relacionadas con el origen de la vida. Sin embargo en la segunda, y gracias al desarrollo de las grandes tecnologías, podemos decir que se ha ido pasando progresivamente de la práctica a la teoría en la mayoría de los campos, siendo la investigación un baluarte esencial e imprescindible en el progreso y la consecución de los grandes logros de la humanidad.

Siendo esto así, que la teoría precede a la práctica en la mayoría de los procesos, y los ensayos a escala de laboratorio a las pruebas a escala industrial, muchas veces no es fácil disponer de los medios económicos necesarios para pasar de la primera fase puramente investigadora a la segunda. Siempre me llamó la atención la dualidad existente, y muy marcada en las fábricas de cemento, entre lo que se ensayaba en el laboratorio para la realización de grandes estudios temáticos, y las escasas pruebas a escala industrial que se hacían en el horno, y que raramente se completaban a pesar de disponer aparentemente de los medios necesarios para ello.

En el proceso, lo primero es la idea, el tema, la teoría y el estudio previo en el laboratorio. Lo segundo son los medios para la realización de los ensayos prácticos necesarios, es decir, el horno, los molinos y en definitiva, la fábrica a disposición de esa idea. Lo tercero es la voluntad aunada en pos de esa idea y la organización y la determinación de unir ambas cosas en aras de un logro a conseguir. Finalmente y en cuarto lugar, necesitamos descubrir la ocasión adecuada para llevarlo a cabo y aprovecharla.

En nuestro caso, logramos conjuntar todos estos elementos en espacio y tiempo, tomando como punto de partida la consideración de un fin genérico y elemental en un entramado industrial: conseguir una materia prima de la mejor calidad. El objetivo pues era mejorar el producto del horno, el clínquer, para obtener la calidad de cemento óptima al menor coste posible, y automatizar el proceso para separarlo al máximo de la dependencia humana.

Para ello disponíamos de unos medios materiales en laboratorio y en fábrica, que gozaban de las mejores condiciones desde el año 2004 en que se construyó con tecnología Polysius, un horno de vía seca con precalcinador y torre de cinco etapas, y un sistema automático de toma de muestra tanto de alimentación al horno como de clínquer y cemento, que son analizados “on line” con un sistema Polab/Polcid de recogida de datos centralizada.

Estas herramientas no habrían sido de utilidad sin la involucración de un personal con las ideas claras y con el deseo de adquirir los conocimientos necesarios para el manejo de nuevas tecnologías de análisis de muestras.

La ocasión se presentó cuando Ana María Castañón, buena amiga y mejor profesional, me manifestó el deseo de realizar una Tesis Doctoral. Le describí la idea a grandes rasgos y, aunque su relación con el mundo del cemento era escasa y se empezaba prácticamente de cero, iniciamos con entusiasmo y dedicación el proceso a partir de la firma de un contrato de colaboración con la Universidad de Oviedo.

Se comenzó con la formación en fábrica sobre el proceso de fabricación del clínquer en el horno y la producción posterior del cemento. A continuación se adquirieron las nociones de cristalografía necesarias para introducirse en el mundo del método de Rietveld. Este método de determinación cuantitativa, se consideró como la herramienta más adecuada para el manejo de los datos a tratar en el desarrollo de la tesis, por su precisión y rapidez a la hora de obtener información acerca de la composición mineralógica del material centro de este estudio: el clínquer.

Una vez en posesión de los conocimientos adecuados, el siguiente paso fue la identificación de las fases cristalógicas existentes en nuestro Clínquer, empleando los programas Fullprof y X'Pert HighScore Plus. A continuación se elaboró una plantilla donde se incluyeron las estructuras cristalinas más apropiadas para la determinación de silicatos, aluminatos y de la cal libre en nuestro clínker.

El establecimiento de la relación entre los resultados del cemento fabricado y la calidad del clínquer utilizado, nos permitirá optimizar las características químicas y mineralógicas del material, consiguiendo su fabricación con un mayor rendimiento económico sin detrimento de la calidad del mismo.

Mediante el empleo de herramientas matemáticas y estadísticas, implementadas en el programa SIMCA-P, se pudo simular y comprobar científicamente que aquellos parámetros de marcha del horno, considerados como muy importantes para el funcionamiento del mismo en base a años de experiencia, eran de verdad determinantes a la hora de obtener un clínquer con las prestaciones deseadas en cada momento.

Los resultados inmediatos obtenidos del estudio han sido en primer lugar, la definición de una materia prima con un estándar de cal (SC) un 0,5% más bajo del que veníamos utilizando, lo cual supone un aumento de las reservas de nuestra cantera que está subdosificada.

En segundo lugar, la obtención de un clínquer en un intervalo óptimo de alita entre 73% y 77% dado que por debajo de ese porcentaje la calidad del clínquer disminuye y

por encima supone un gasto de calorías sin que con ello se consiga beneficio alguno en cuanto a calidad.

En tercer lugar, la constatación de un intervalo de cal libre óptimo entre 1,2% y 2% para la obtención de un mejor clínquer ya que por encima la calidad disminuye, y por debajo supone un consumo de calorías innecesario ya que la calidad no mejora adecuadamente.

Estos materiales obtenidos en unas condiciones de marcha del horno conocidas y definidas en base a parámetros fundamentales, % de aire primario, temperatura de zona de sinterización, consumo calorífico, etc... y el estudio plasmado en esta tesis, completando una fase de desarrollo clave, que representa un importante avance práctico para el control de las condiciones optimas de producción, tanto desde el punto de vista de la calidad del producto, como de la eficiencia del consumo energético, nos dejan abierta la puerta para que, con pequeñas inversiones posteriores, consigamos la automatización de la marcha del horno para independizarla de la intervención humana directa, y cerremos completamente el ciclo de este proceso.

Pedro de Lama López
Director de la Fábrica "La Robla Tudela-Veguín"
La Robla, abril de 2011

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi reconocimiento al Director de la Fábrica de Cementos La Robla Tudela-Veguín, Pedro de Lama. Él consiguió poner en marcha este proyecto, marcar unas directrices y hacer un seguimiento periódico de los avances que se iban realizando, y lo más importante, tenía y ha tenido siempre claro el objetivo final. Gracias a su apoyo incondicional se ha podido realizar esta Tesis Doctoral. Además de la ayuda económica por parte de la empresa, que nos ha permitido solventar los gastos ocasionados durante este trabajo.

Otra pieza fundamental en este trabajo han sido mis directores de Tesis, que cada uno a su manera y estilo me han sabido dirigir el trabajo de investigación, me han ayudado a superar las dificultades técnicas y han sido los pilares que han soportado la explotación, en términos mineros. Los tres en cualquier orden que se coloquen han sido fundamentales para realizarlo, Ana M. Guerrero Bustos, Santiago García-Granda y José Camino Llerandi.

Agradezco a todas las personas que trabajan en la Fábrica las facilidades y amabilidad, para conseguir cualquier información. No podría nombrar a todos, pues son muchos y de varios departamentos: explotación, producción, mantenimiento, informática, calidad..., pero seguro que cada uno sabe, que esto va por él. Si quiero nombrar a las personas con las que he realizado directamente este trabajo, Paula Braga, Jesús Manovel y Joaquín Juliana. No puedo olvidarme de Armando Turbón, Jefe de

Producción que siempre me ha ayudado y me ha aclarado cualquier duda del proceso productivo. A todos gracias.

Otra parte importante en la realización de la Tesis ha sido la colaboración totalmente desinteresada de Santiago Angulo y M. Paz Lorenzo, profesores de la Universidad San Pablo CEU de Madrid, ambos unos grandes profesionales, mejores personas y buenos amigos. Me han ayudado en el estudio estadístico de la Tesis y me han apoyado siempre.

También agradezco a Aurora Riesco y Cristina García por ayudarme en el manejo de bases bibliográficas. Durante la realización de este trabajo, he tenido la suerte de conocer a Cesar Medina, que me ha enseñado a sacarle partido al Word.

No puedo olvidarme de mi familia. Para ellos mi agradecimiento es con mayúsculas. Sin mis padres, Nicolás y Celia, hubiera sido imposible finalizar esta Tesis; al igual que sin el apoyo moral de Víctor, de mi pequeña Sara, y de mi hermano Fernando.

Índice General

ÍNDICE DE TABLAS.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
RESUMEN.....	XVII
ABSTRACT.....	XIX

INTRODUCCIÓN	1
--------------------	---

OBJETIVOS	9
-----------------	---

CAPÍTULO 1. Descripción y análisis del proceso productivo

1.1. Introducción	13
1.2. Descripción del proceso	14
1.3. Características de la cantera	15
1.4. Preparación del mineral	18
1.5. Analizador continuo de materiales (CNA)	20
1.6. Parque de Pre-homogeneización de mineral y de carbón	23
1.7. Molino de carbón Dorol	25
1.8. Molino de Crudo.....	27
1.9. Silo de Harina	31
1.10. Crudo	34
1.11. Instalación del horno.....	36
1.12. Enfriador Polytrack.....	51

1.13. Transporte y almacenamiento de clínker	54
1.14. Molinos de cemento	55
1.15. Control en la producción y en la calidad de los cementos.....	56

CAPITULO II. Metodologías empleadas y resultados experimentales

2.1. Introducción	61
2.2. Técnicas y equipos empleados en la fábrica para caracterización	62
2.3. Sistema de toma de muestras automático	67
2.4. Otras técnicas de caracterización del clínker.....	71
2.5. El método Rietveld	78
2.6. Justificación de las fases utilizadas en el clínker estudiado	82
2.7. Análisis de fases cristalinas utilizando el Método Rietveld.....	95
2.8. Precisión en los análisis cuantitativos de Fases (ACF), con el método Rietveld de clínkeres.....	101
2.9. Resultados de los ensayos realizados en el laboratorio de la fábrica.....	105
2.10. Resultados de los ensayos realizados en laboratorios externos.....	112
2.11. Conclusiones parciales	136

CAPITULO III. Estudio Estadístico. Resultados

3.1. Introducción	138
3.2. Pretratamiento de datos.....	141
3.3. Regresión PLS	143
3.4. Análisis discriminante mediante PLS-DA.....	149
3.5. Estudio estadístico aplicado a la fábrica	151
3.6. Aplicación del PLS-DA con todos los datos de la fábrica.....	155
3.7. Estudio del modelo PLS planteando distintas situaciones con los parámetros de la fábrica.....	157
3.8. Conclusiones Parciales	204

CAPÍTULO IV. Discusión de Resultados

4.1. Introducción	213
4.2. Estudio del parámetro “Temperatura de sinterización”	214
4.3. Estudio del parámetro “Análisis de NO _x entrada horno”	225
4.4. Estudio del parámetro “Temperatura aire secundario entrada enfriador”	228
4.5. Estudio considerando los parámetros de la Alimentación “Harina”	232
4.6. Estudio del parámetro de calidad, óxido del sodio del clínker, con los parámetros de la harina	235
4.7. Conclusiones Parciales	237

CAPITULO V. Ahorro Energético

5.1. Cálculo del ahorro energético al disminuir la temperatura de sinterización.....	243
5.2. Conclusiones Parciales	248

CAPITULO VI. Perspectivas de trabajo futuro

6.1. Introducción	251
6.2. Predicción parámetros de calidad.....	252

CONCLUSIONES GENERALES

259

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

261

ANEXO I. Fichas de las fases cristalinas y difractogramas

265

BIBLIOGRAFÍA

287

Índice de Tablas

CAPÍTULO 1. Descripción y análisis del proceso productivo

Tabla 1.1. Tipos de piedra de cantera.....	16
Tabla 1.2. Composición química de los tipos de piedra (% en peso).....	16
Tabla 1.3. Composición química de los correctores arena y mineral de hierro	17
Tabla 1.4. Medias anuales combustible	25
Tabla 1.5. Características molino carbón.....	25
Tabla 1.6. Porcentajes del material entrada del horno	35
Tabla 1.7. Media alimentación horno.....	35
Tabla 1.8. Porcentajes de óxidos de crudo antes de entrada precalentador.....	35
Tabla 1.9. Propiedades del Horno Rotativo	44
Tabla 1.10. Características teóricas de las zonas del Horno.....	44
Tabla 1.11. Características teóricas del horno.....	44
Tabla 1.12. Propiedades del quemador Polflame VN.....	49
Tabla 1.13. Características medias del coque de petróleo	50
Tabla 1.14. Límites de la Cal Libre y de los módulos silícico, fundente y estándar de cal.....	57

CAPITULO II. Metodologías empleadas y resultados experimentales

Tabla 2. 1. Media de la composición química del clínker de fábrica	83
Tabla 2. 2. Porcentajes medios del clínker de fábrica	84
Tabla 2. 3. Datos cristalográficos de los polimorfos de la Alita	85
Tabla 2. 4. Parámetros de la celda de la Alita Monoclínica M_3	85

Tabla 2. 5. Datos cristalográficos de los polimorfos de la Belita	89
Tabla 2. 6. Parámetros cristalográficos de los polimorfos del ferritoaluminato tetracálcico	93
Tabla 2. 7. Resultados por Rietveld de los Factores de acuerdo y de las Fases Cristalográficas del clínker	94
Tabla 2. 8. Media por intervalos, de los valores del óxido de calcio, la Cal libre por Rietveld y análisis químico	103
Tabla 2. 9. Valores medios de las fases del clínker por Difracción y utilizando el Método Rietveld.....	106
Tabla 2. 10. Valores medios de los óxidos del Clínker por Fluorescencia	106
Tabla 2. 11. Valores medios de los cálculos de las fases por Bogue	106
Tabla 2. 12. Valores medios de los Módulos.....	106
Tabla 2. 13. Designación y especificaciones de los clínkeres objeto del estudio	108
Tabla 2. 14. Composición química y Módulos Silíceo, Fundente y Estándar de Cal de los clínkeres objeto de estudio	109
Tabla 2. 15. Relación álcalis/sulfato ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{SO}_3$) de los clínkeres estudiados	110
Tabla 2. 16. Composición mineralógica del clínker por Bogue y Rietveld.....	111
Tabla 2. 17. Características de los clínkeres denominados 1, 2, 5 y 6.....	113
Tabla 2. 18. Características de cuatro parámetros del horno y del Peso Litro de los clínkeres C-1, C-2, C-3, C-4	116
Tabla 2. 19. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-1	118
Tabla 2. 20. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-2	120
Tabla 2. 21. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-5	123
Tabla 2. 22. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-6	125

CAPITULO III. Estudio Estadístico. Resultados

Tabla 3. 1. Parámetros del Horno y de Calidad, registrados en la Base de Datos de Fábrica ...	156
Tabla 3. 2. Descripción de los datos estudiados, distribuidos en épocas de trabajo en la Fábrica	158
Tabla 3. 3. Parámetros del horno y de calidad, seleccionados para el Modelo 2.....	166
Tabla 3. 4. Periodos elegidos para el estudio del Modelo 4.....	176
Tabla 3. 5. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo 4	177
Tabla 3. 6. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo M4-A2	183
Tabla 3. 7. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo M4-A3	187

Tabla 3. 8. Parámetros del Horno más influyentes en el Modelo M4-A3	191
Tabla 3. 9. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo M4-B1	196
Tabla 3. 10. Parámetros más influyentes en el Modelo M4-B1	199
Tabla 3. 11. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo M4-B2	202
Tabla 3. 12. Parámetros más influyentes en el Modelo M4-B2	205

CAPÍTULO IV. Discusión de Resultados

Tabla 4. 1. Periodo elegido para el estudio	214
Tabla 4. 2. Intervalos de la Temperatura de Sinterización	215
Tabla 4. 3. Periodos en los que se ha dividido el estudio	225
Tabla 4. 4. Porcentaje de NO _x en tres periodos.....	225
Tabla 4. 5. Parámetros de la harina más importantes en el Clínter.....	232
Tabla 4. 6. Parámetros de la harina más importantes en el Clínter.....	235

CAPITULO V. Ahorro Energético

Tabla 5. 1. Ahorro medio de coque de petróleo, para un intervalo de Temperatura de sinterización de [1270°C-1420°C]	246
Tabla 5. 2. Ahorro económico en función del precio del coque de petróleo.....	246

CAPITULO VI. Perspectivas de trabajo futuro

Tabla 6. 1. Coeficientes de los parámetros Y=Calidad, del modelo estadístico	252
Tabla 6. 2. Parámetros más influyentes en el parámetro de calidad del clínter, Alita.	253
Tabla 6. 3. Planteamiento de cuatro hipótesis para los parámetros de horno que más influyen en los parámetros de calidad estudiados.....	253
Tabla 6. 4. Predicciones de la Alita, Belita y Cal libre, partiendo de cada una de las hipótesis planteadas.	254

Índice de Figuras

INTRODUCCIÓN

Figura 1. Evolución histórica de la producción de clínker y cemento en España	3
Figura 2. Situación de la Empresa cementera Tudela-Veguín	4

CAPÍTULO 1. Descripción y análisis del proceso productivo

Figura 1.1 Diagrama de flujo Fábrica	15
Figura 1.2 Planta de machaqueo	18
Figura 1.3 Precribador de discos C.R.D. 100/300	19
Figura 1.4 Trituradora de impactos IM-17R	19
Figura 1.5 Cinta transportadora de Cantera a Fábrica	20
Figura 1.6. Concepto del CNA	21
Figura 1.7. Analizador CNA	21
Figura 1.8. Esquema de la Dosificación de correctores	23
Figura 1.9. Vista Parque de Prehomogeneización	23
Figura 1.10. Rascador de carbón	24
Figura 1.11. Molino de coque de petróleo	26
Figura 1.12. Circuito del molino de coque de petróleo	27
Figura 1.13. Molino y Silo de Crudo	28
Figura 1.14. Molino vertical Quadropol	29
Figura 1.15. Detalle molino de harina	30

Figura 1.16. Molienda del crudo QUADROPOL	31
Figura 1.17. Diagrama toma de muestras silo de harina.....	32
Figura 1.18. Silo mezclador tangencial	32
Figura 1.19. Número de entradas y salidas del silo.....	33
Figura 1.20. Pasos de mezcla del silo de harina	33
Figura 1.21. Rendimiento de mezcla con formación de trombas	34
Figura 1.22. Instalación del horno	36
Figura 1.23. Ciclones del precalentador	38
Figura 1.24. Flujo de aire y harina dentro del ciclón	38
Figura 1.25. Perfil de temperatura y presión	39
Figura 1.26. Cámara de Combustión	40
Figura 1.27. Temperaturas Cámara de Combustión.....	40
Figura 1.28. Calcinador.....	41
Figura 1.29. Vista del Horno rotativo	42
Figura 1.30. Evolución de las temperaturas dentro del horno.....	43
Figura 1.31. Escáner de temperaturas del horno.....	43
Figura 1.32. Detalle caña del quemador	45
Figura 1.33. Diseño del sistema de fluidificación	46
Figura 1.34. Posición de la entrada del combustible y aire primario	46
Figura 1.35. Detalles salida de la caña del quemador	47
Figura 1.36. Velocidad de la tobera del quemador en función del diámetro del horno	48
Figura 1.37. Vista de la caña del quemador	50
Figura 1.38. Parrillas del enfriador	51
Figura 1.39. Trituradora de rodillos.....	53
Figura 1.40. Transportador del clínker	53
Figura 1.41. Descripción del transporte y almacenamiento del clínker.....	54
Figura 1.42. Molinos de Cemento I, II y III.....	55

CAPITULO II. Metodologías empleadas y resultados experimentales

Figura 2. 1. POLAB AMT.....	63
Figura 2. 2. Difractómetro	64
Figura 2. 3. Difractómetro, entrada pastilla	65
Figura 2. 4. Equipo de Fluorescencia de Rayos-X	66
Figura 2. 5. Red toma de muestras.....	68

Figura 2. 6. Toma de muestras del clínker.....	69
Figura 2. 7. Circuito neumático de toma de muestras del carbón	69
Figura 2. 8. Cartucho de toma de muestras	69
Figura 2. 9. Entrada cartucho con materia prima al robot	70
Figura 2. 10. Microscopio óptico	72
Figura 2. 11. Microscopio Electrónico de Barrido.....	73
Figura 2. 12. Esquema del comportamiento de los electrones incidentes	73
Figura 2. 13. BET (Superficie específica)	75
Figura 2. 15. Analizador granulométrico	76
Figura 2. 16. (a) Espectrómetro de radiación Infrarroja (b) Prensa para preparar el comprimido de KBr.....	77
Figura 2. 17. Difractograma observado de la muestra	86
Figura 2. 18. Difractograma de Alita Monoclínico	86
Figura 2. 19. Difractograma de Alita Triclínica T1.....	87
Figura 2. 20. Difractograma Superestructura de la Alita Monoclínica	88
Figura 2. 21. Transformaciones polimórficas en función de la temperatura	88
Figura 2. 22. Difractograma de la Belita Beta	89
Figura 2. 23. Difractograma del aluminato cúbico Cl	91
Figura 2. 24. Detalle del pico de C3A en un difractograma del clínker estudiado.....	91
Figura 2. 25. Aparecen los difractogramas de dos polimorfos del Aluminato tricálcico entre 30º y 40º (2θ)	92
Figura 2. 26. Difractograma del ferritoaluminato tetracálcico.....	93
Figura 2. 27. Primer paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld.....	96
Figura 2. 28. Segundo paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld.....	96
Figura 2. 29. Tercer paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld	97
Figura 2. 30. Cuarto paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld.....	98
Figura 2. 31. Resultado de las fases cristalográficas por el método Rietveld.....	98
Figura 2. 32. Detalle del ajuste de los difractogramas después del refinamiento	99
Figura 2. 33. Ejemplo Difractograma con las fases más significativas.....	101
Figura 2. 34. Relación entre la Cal Libre obtenida por Rietveld y por análisis químico.....	103
Figura 2. 35. Relación entre CaO-Cal Libre por Rietveld-Cal libre vía química	104
Figura 2. 36. Detalle de la Base de Datos utilizada en la Empresa	106
Figura 2. 37. Micrografía del clínker C-1.....	113
Figura 2. 38. Micrografía del clínker C-2	114
Figura 2. 39. Micrografía del clínker C-5	115
Figura 2. 40. Micrografía del clínker C-6.....	115

Figura 2. 41. Micrografía del clínker C-1.....	117
Figura 2. 42. Micrografía del clínker C-2.....	119
Figura 2. 43. Micrografía del Clínker C-2 (x1000 aumentos). Grupo de cristales de Cal Libre (C) y Sulfatos Alcalinos (S).....	121
Figura 2. 44. Micrografía del aspecto general del clínker C-5 (x200 aumentos). A la izquierda, zona ampliada con gran cantidad de Cal Libre (x1000 aumentos).....	122
Figura 2. 45. Micrografía del clínker C-5 con sus fases mayoritarias: A (alita), B(belita) y FF (fase fundente) (x1000 aumentos).....	122
Figura 2. 46. Micrografía del aspecto general del clínker C-6 (x200 aumentos). A la derecha, zona ampliada con gran cantidad de cal libre (x1000 aumentos).....	124
Figura 2. 47. Micrografía del clínker C-6 donde se aprecian con sus fases mayoritarias: A (alita), B(belita) y FF (fase fundente) (x1000 aumentos).....	124
Figura 2. 48. Relaciones atómicas de Al/Ca vs Si/Ca de los clínkeres C-1, C-2, C-5 y C-6.....	126
Figura 2. 49. Relaciones atómicas de Al/Ca vs Fe/Ca de los clínkeres C-1, C-2, C-5 y C-6.....	126
Figura 2. 50. Muestras de clínker mediante análisis de espectroscopia de IR.....	128
Figura 2. 51. Distribución granulométrica del clínker	130
Figura 2. 52. Distribución granulométrica de los clínkeres por granulometría de rayos láser .	131
Figura 2. 53. Distribución de la densidad del tamaño de partícula de los clínkeres	133
Figura 2. 54. Superficie Específica BET-N2 de diferentes periodos de estudio	134
Figura 2. 55. Volumen de Microporo de diferentes periodos de estudio	134

CAPITULO III. Estudio Estadístico. Resultados

Figura 3. 1. Terminología usada en PLS.....	143
Figura 3. 2. Esquema de la Regresión PLS	147
Figura 3. 3. Gráfico Score-Plot, expresan las relaciones entre individuos	149
Figura 3. 4. Gráfico Loading-Plot, se muestran las relaciones entre variables.....	150
Figura 3. 5. Compromiso entre la bondad del ajuste, R^2Y , y la bondad de la predicción, Q^2Y ...	152
Figura 3. 6. Esquema del PLS-DA	153
Figura 3. 7. Ejemplo de PLS-DA.....	154
Figura 3. 8. Esquema del horno, situado en el centro de control	155
Figura 3. 9. Se representa el modelo PLS-DA diferenciando los cuatro periodos por colores..	159
Figura 3. 10. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ (abscisas) con la segunda $w^*c[2]$ (ordenadas) dentro del modelo y se observa el peso de los parámetros	163
Figura 3. 11. VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el M1.....	164

Figura 3. 12. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ con la segunda $w^*c[2]$ dentro del modelo 2 y se observa el peso de los parámetros.....	167
Figura 3. 13. Gráfico VIP que representa los parámetros más influyentes en el modelo 2	168
Figura 3. 14. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar para el modelo 2 ...	169
Figura 3. 15. Gráfico de Coeficientes para la Alita.....	170
Figura 3. 16. Figura 3.16. Gráfico de Coeficientes para la Cal Libre.	171
Figura 3. 17. Gráfico Loadigns plot para el modelo 3	172
Figura 3. 18. . Gráfico VIP del modelo PLS, para el modelo 3.....	173
Figura 3. 19. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar para el modelo 3 ...	174
Figura 3. 20. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita	175
Figura 3. 21. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal Libre.....	175
Figura 3. 22. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso Litro	176
Figura 3. 23. Gráfico “Loading-plot”, en el Modelo 4 - A1	179
Figura 3. 24. Gráfico VIP del modelo PLS, en el Modelo 4- A1	180
Figura 3. 25. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita	181
Figura 3. 26. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato.....	182
Figura 3. 27. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita	182
Figura 3. 28. Gráfico Loading-plot, para el modelo M4-A2	184
Figura 3. 29. Gráfico VIP del modelo PLS, en el modelo M4-A2.....	185
Figura 3. 30. Representa el valor de R^2 y el Q^2 , para el modelo M4-A2	186
Figura 3. 31. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, óxido de sodio del clínker	187
Figura 3. 32. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, del modelo M4-A3	189
Figura 3. 33. Comparación de los pesos PLS del modelo M4-A3.....	190
Figura 3. 34. Gráfico VIP, representa los parámetros más influyentes en el modelo M4-A3 ...	191
Figura 3. 35. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado	192
Figura 3. 36. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita	193
Figura 3. 37. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Belita	193
Figura 3. 38. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato.....	194
Figura 3. 39. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Ferrito	194
Figura 3. 40. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal Libre.....	195
Figura 3. 41. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, de las componentes del modelo M4-B1	197
Figura 3. 42. Comparación de los pesos PLS del modelo M4-B1.....	198
Figura 3. 43. VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el M4-B1....	198
Figura 3. 44. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo M4-B1	199

Figura 3. 45. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita	200
Figura 3. 46. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato	200
Figura 3. 47. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal Libre	201
Figura 3. 48. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso Litro	201
Figura 3. 49. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, del modelo M4-B2	203
Figura 3. 50. Comparación de los pesos PLS del modelo M4-B2, y se observa el peso de los parámetros	204
Figura 3. 51. Gráfico VIP del modelo PLS, en el modelo M4-B2	205
Figura 3. 52. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado	206
Figura 3. 53. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso Litro	207

CAPÍTULO IV. Discusión de Resultados

Figura 4. 1. Localización de los tres parámetros del horno más influyentes	214
Figura 4. 2. Diagrama binario $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (Taylor).....	216
Figura 4. 3. Representación de porcentajes de C_3S para distintos intervalos de la Temperatura de Sinterización	217
Figura 4. 4. Comportamiento del C_3S uniendo el tercer y cuarto periodo por intervalos de Temperatura de Sinterización	218
Figura 4. 5. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo para una Temperatura de Sinterización $<1250^\circ\text{C}$	219
Figura 4. 6. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1250^\circ\text{C}-1300^\circ\text{C}]$	220
Figura 4. 7. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1300^\circ\text{C}-1350^\circ\text{C}]$	220
Figura 4. 8. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1350^\circ\text{C}-1400^\circ\text{C}]$	221
Figura 4. 9. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1400^\circ\text{C}-1450^\circ\text{C}]$	222
Figura 4. 10. Se representa la Cal libre frente a la Temperatura de Sinterización.....	223
Figura 4. 11. Evolución de la Cal libre con la variación de la Temperatura de sinterización.....	224
Figura 4. 12. Se indica la cantidad de NO_x en cada periodo de datos estudiados.....	226
Figura 4. 13. Relación del NO_x y Cal Libre en el tercer y cuarto periodo.....	227
Figura 4. 14. Relación del NO_x y la Alita en el tercer y cuarto periodo.....	227

Figura 4. 15. Distribución en intervalos de temperatura de aire secundario entrada enfriador	228
Figura 4. 16. Se representan los porcentajes de C_3S en cada tramo de Temperatura aire secundario entrada enfriador.....	230
Figura 4. 17. Relación entre la Cal libre del clínker y la Temperatura de aire secundario	231
Figura 4. 18. Relación entre la Temperatura de sinterización y la Temperatura de aire secundario entrada horno	232
Figura 4. 19. Relación entre la Alita y el Óxido de Sodio de la harina	233
Figura 4. 20. Relación entre la Alita y el Óxido de Potasio de la harina	233
Figura 4. 21. Relación entre el Aluminato y el óxido de potasio de la harina	234
Figura 4. 22. Relación entre el Aluminato y el óxido de magnesio de la harina.....	234
Figura 4. 23. Relación entre el óxido de sodio del clínker y el óxido de potasio de la harina ...	235
Figura 4. 24. Relación entre el óxido de sodio del clínker y el óxido de sodio de la harina	236
Figura 4. 25. Relación entre el óxido de sodio del clínker- el óxido de estroncio de la harina..	236

CAPITULO V. Ahorro Energético

Figura 5. 1. Detalle del horno –enfriador	244
Figura 5. 2. Esquema del reparto del calor del horno – enfriador	244
Figura 5. 3. Variación del valor de una tonelada de CO_2 en la bolsa europea de derechos de emisión de CO_2 (EUAs) y créditos de carbono (CER) durante el año 2009.....	247

CAPITULO VI. Perspectivas de trabajo futuro

Figura 6. 1. Predicción de la Alita, en función de las Hipótesis planteadas.....	254
Figura 6. 2. Predicción de la Belita, en función de las Hipótesis planteadas	255
Figura 6. 3. Predicción de la Cal libre, en función de las Hipótesis planteadas.....	255

Resumen

Una premisa del sector industrial es mantener o mejorar los niveles de competitividad, para ello se necesita realizar una mejora constante. En la industria cementera, en particular, es preciso optimizar continuamente los procesos de fabricación, para poder obtener un ahorro energético y económico, siempre manteniendo y mejorando la calidad del producto.

En la fábrica de cementos La Robla Tudela-Veguín, donde se ha realizado la tesis doctoral, nos planteamos inicialmente, como objetivo general, la implantación de un método de control de calidad de forma continua. Para conseguir este objetivo se han empleado distintas técnicas y métodos de caracterización del clínker en sus distintas etapas de producción.

Mediante la selección de las fases cristalográficas que más se ajustan al clínker estudiado y con el apoyo de análisis cuantitativos (ACF) de las mismas, se pretende mejorar la calidad y optimizar el proceso productivo. Para ello se han utilizado las fases más características, estudiando las fichas de cada una de ellas, y posteriormente se han valorado las que mejor se adaptan a nuestro trabajo.

El estudio se realiza por Difracción de Rayos X. Esta técnica permite cuantificar directamente las fases presentes mediante la estructura cristalina de las mismas. La medida del área de los picos de difracción se relaciona con la abundancia de cada fase en la mezcla. Se ha utilizado el Método de Rietveld, que consiste en ajustar al

difractograma experimental, el calculado y la línea base. Para utilizar este método es necesario conocer las estructuras cristalinas de todas las fases que están presentes antes de comenzar el refinamiento.

Se determinan las características del “Clínker tipo”. Para obtenerlas, se analizan los parámetros más significativos de los clínkeres y se fija el intervalo donde varían.

En segundo lugar, se ha estudiado la influencia de los parámetros del horno en la calidad del clínker, llegando a obtener una correlación entre ellos. Además se ha podido comprobar que disminuyendo la temperatura de sinterización se mantiene la misma calidad del producto, con el consiguiente ahorro energético.

Para ello se ha realizado un estudio estadístico con los parámetros del horno y los de calidad. Se han buscado entre ellos, las correlaciones para poder obtener los más importantes del proceso de fabricación y los de calidad. Se utiliza un programa denominado SIMCA P+12, empleado en campos de la industria, medicina y biotecnología, entre otros. Una vez conseguidos los parámetros más significativos, se analiza su comportamiento en el proceso y su influencia en la calidad del clínker.

Con los resultados obtenidos, se demuestra que se puede reducir la temperatura de sinterización del horno 50°C y mantener valores de calidad altos, como ocurre con la fase cristalográfica Alita, que se encuentra en un intervalo del [73% - 78%].

La consecuencia más significativa de nuestro estudio, es la disminución del consumo de combustible del horno, lo que supone un importante ahorro energético y una reducción en los costes económicos de la fábrica manteniendo y mejorando los parámetros de calidad del clínker.

Abstract

The main premise of the industrial sector is to maintain or improve the levels of competitiveness; this will require a continuous improvement. In the cement industry, in particular, it is necessary to continuously improve the manufacturing processes in order to obtain energy and cost savings, while maintaining and improving the quality of the product.

In the cement factory of La Robla Tudela-Veguín, where this PhD thesis has been carried out, we initially considered, as a general objective, the implementation of a real time continuous quality control method. To achieve this goal we have used several characterization techniques and methods to control the clinker in various stages of the production process.

Through the selection of crystallographic phases that best fit to the studied clinker and with the support of a quantitative analysis (ACF) of them, which aims to improve quality and optimize the production process. For this purpose the most characteristic phases has been selected by studying first the fitting of each of them and then considering the ones that suited better to the study.

The study is performed by X-ray diffraction. This technique allows us to quantify directly the present phases through the crystal structure of them. The area under the diffraction peaks is related to the abundance of each phase in the mixture. The Rietveld method has been used. This method adjusts to the experimental

diffractogram, the calculated and the baseline. To use this method it is necessary to know the crystal structures of all the phases that were present before the refinement. The characteristics of "clinker type" are determined. To obtain them, the most significant parameters of the clinkers are analyzed and set the interval in which they vary.

Moreover, the influence of kiln parameters on the quality of clinker has been studied as well, obtaining a correlation among them. It has also been shown that decreasing the sintering temperature is kept the same quality of product, thereby saving energy. For this reason, a statistical study of the kiln parameters and quality has been carried out. The correlation among them has been analyzed to obtain the most important ones in the manufacturing process and quality. The program SIMCA P +12 has been used. This program is used in industry, medicine and biotechnology sectors, among others. Once we identified the most significant parameters, we analyze its behavior in the process and its influence on the quality of clinker.

With the results of the study, they demonstrate that it is possible to reduce the sintering temperature of the kiln 50 °C and maintain high quality settings, like Alite crystallographic phase, which is in the range of [73% - 78%].

The most significant outcome of our study is the decrease in fuel consumption of the kiln, which means significant energy savings and a reduction in the economic cost of maintaining and improving plant quality parameters of clinker.



Fábrica La Robla Tudela-Veguín

Introducción

El Cemento Portland es un conglomerante hidráulico muy empleado en la construcción debido entre otros factores, a que está formado por materias primas minerales (piedra caliza, arcilla) muy abundantes en la naturaleza. Se obtiene mediante un proceso industrial, partiendo de los componentes principales del cemento: cal, sílice, alúmina y óxidos de hierro, todos ellos sometidos a un proceso de cocción.

Hace 5000 años aparecen al norte de Chile restos de conglomerantes hidráulicos utilizados por los indios. Tanto los egipcios como los romanos, realizaron grandes avances hasta que en el siglo XVIII, se despertó un gran interés por el conocimiento de los cementos. En 1824, Joseph Aspdin, un constructor de Leeds en Inglaterra, creaba el nombre de cemento Portland y patentaba un material pulverulento que amasado con agua y con arena se endurecía formando un conglomerado de aspecto parecido a las calizas de la isla de Portland. Probablemente, el material patentado por Aspdin era una caliza hidráulica, debido entre otras cosas, a las bajas temperaturas empleadas en la cocción.

Puede decirse que el prototipo del cemento moderno fue producido a escala industrial por Isaac Johnson, quien en 1845 logra conseguir temperaturas suficientemente altas, para clinkerizar a la mezcla de arcilla y caliza empleada como materia prima. Actualmente, el cemento Portland ha llegado a una gran perfección y sofisticación, y es el material industrializado de construcción de mayor consumo a nivel mundial.

La industria cementera está presente en un amplio abanico de campos, como la obra pública, que ha supuesto un gran impulso para consolidar esta industria; así como los sectores metalúrgico y siderúrgico. A nivel mundial, ha habido épocas con recortes o aumentos de consumo debido principalmente a crisis económicas. Es de destacar también la labor investigadora que se desarrolló en España, entre los años 1939 y 1950, que dio lugar a la creación en 1949 del Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento (Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”). También es importante en estos años el incremento de la producción nacional pasando de 1,8 millones de toneladas en 1950 a más de 8,1 millones de toneladas en el año 1964.

Posteriormente en la década de los sesenta en España, se produjo un importante crecimiento económico, que supuso un boom para el cemento, ya que tanto la producción como el consumo se multiplicaron por cuatro.

El impulso de la industria repercutió favorablemente en la evolución de la tecnología en las fábricas, construyéndose nuevas instalaciones y modernizándose otras, aumentando así la producción. En 1983 el sector alcanzó un máximo de exportaciones, superando los 13 millones de toneladas y colocándose España a la cabeza de los países europeos exportadores de cemento y segundo del mundo detrás de Japón.

La evolución del consumo fue bastante irregular desde los años noventa, logrando un máximo histórico por las obras realizadas tanto con motivo de la Expo de Sevilla y los JJ.OO. de Barcelona en 1992.

A partir de este momento la caída del consumo fue generalizada, siendo la causa principal el fuerte descenso del consumo interno, provocado principalmente por la disminución de las inversiones públicas y el retroceso del mercado de la vivienda. Hasta entrado el año 1998 no se alcanzó y superó el hasta entonces record en consumo conseguido en 1991.

En los últimos diez años, el sector cementero español se caracteriza por tener un mercado muy dinámico y con un notable crecimiento de la demanda. El resultado de dicha evolución es que el consumo de cemento ha pasado de los 25 millones de

toneladas en 1996 a 56 millones de toneladas en 2007, siendo España líder en Europa y ocupando el quinto lugar del mundo, alcanzando un consumo superior a los 1300 kg por habitante y año.

En 2007, España fue el segundo importador del mundo, sólo por detrás de EE.UU., situándose a la cabeza de los importadores de cemento a nivel europeo lo que significa, en términos absolutos, unas entradas de cemento y clínker de 13,9 millones de toneladas.

En la actualidad, el sector cementero nacional se encuentra ante una nueva etapa, un cambio de ciclo provocado por el estancamiento que se ha producido en el crecimiento de la edificación residencial, Figura 1. Este descenso de la construcción de nuevas viviendas podría verse amortiguado por una mayor inversión en obra pública y obra no residencial, así como por las inversiones en rehabilitación de edificios y viviendas de protección oficial.

Evolución Histórica del sector cementero español

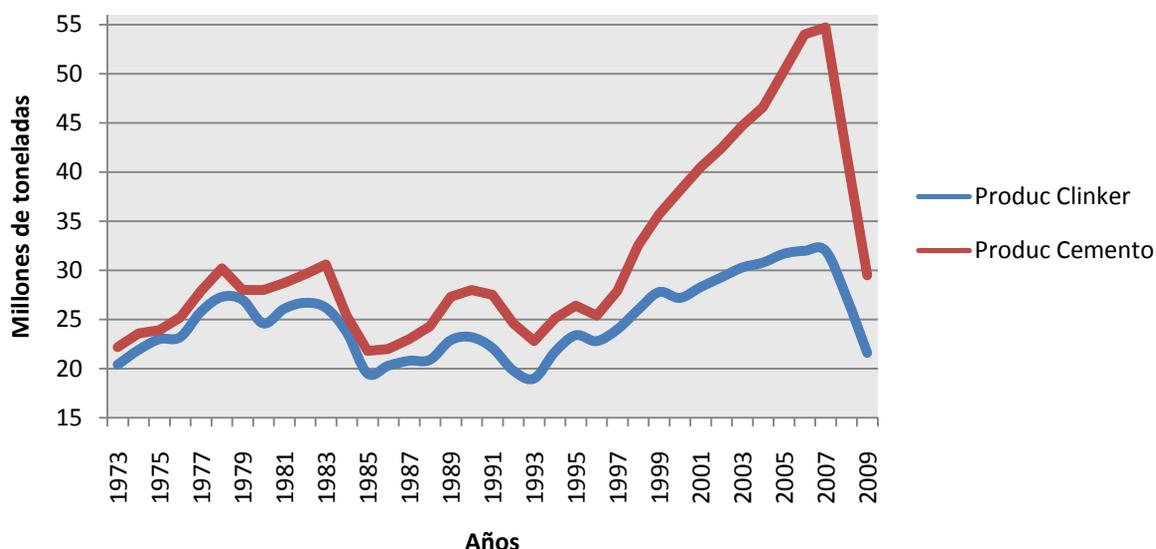


Figura 1. Evolución histórica de la producción de clínker y cemento en España

El consumo de cemento en el primer mes de 2011 ha sido de 1,5 millones de toneladas, prácticamente igual a la obtenida en 2010 y equiparándose a niveles de consumo de 1998. Sin embargo, el mercado internacional en algunos países se ha incrementado notablemente, como son China, India y otros con economías emergentes. Esto ha ayudado a la producción del mercado nacional, incrementándose las exportaciones más de un 31,3% en los últimos doce meses.

La tesis doctoral se ha realizado en la fábrica de La Robla, provincia de León, perteneciente a la empresa Tudela-Veguín. La cementera pertenece a un grupo formado por dos fábricas más, situadas en la provincia de Asturias, Figura 2. Lleva funcionando desde el año 1961, celebrando este año 2011, su cincuenta aniversario. En 2004 sufrió una importante mejora en sus instalaciones de fabricación y laboratorio.



Figura 2. Situación de la Empresa cementera Tudela-Veguín

Debido a la buena situación del sector cementero en la última década y las mejoras realizadas en la fábrica, se han obtenido record históricos en la producción de la misma, llegando a alcanzar 1150000 t /año. Esta situación tan favorable da lugar a que

la Dirección de la Empresa se plantee realizar un estudio, donde en primer lugar se mejorase el conocimiento del clínker producido, desde el punto de vista mineralógico y cristalográfico, para en una segunda etapa encontrar las correlaciones que pudieran existir con los parámetros del horno. Esto supondría tener controlada la calidad del producto, sabiendo en que intervalo se tendrían que mover los parámetros más importantes del horno.

Al realizar la ampliación en la fábrica se instalaron nuevos equipos en el laboratorio y comenzaron a aplicarse tecnologías de control utilizadas en las fábricas punteras. Estas mejoras también afectaron a la creación de un sistema de toma de muestras automático por toda la instalación. Hasta esta fecha se utilizaban sistemas de calidad tradicional, como son: cálculo de los módulos del cemento, formulas de Bogue, pruebas en el laboratorio por análisis químico; además de tener presente el Peso Litro (masa volumétrica aparente del clínker) como parámetro muy utilizado para marcar la calidad del clínker, desde el comienzo de la fábrica.

Con estas nuevas metodologías de control, el planteamiento del trabajo de investigación comenzó con el estudio de las fases del clínker.

El clínker de cemento Portland es un material hidráulico que se obtiene por sinterización de una mezcla especificada con precisión de materias primas (crudo, pasta o harina). La composición química es: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y otros compuestos.

El clínker es un material multifásico, es decir, formado por más de una fase, y sus propiedades físicas y químicas dependen de la abundancia de dichas fases. Por "fase" se entiende aquel compuesto cuyas propiedades físicas y químicas dependen de la composición elemental, del tipo de enlace entre los átomos y de su estructura cristalina. (M.A. de la Torre, 2003). Para conocer su composición mineralógica, se combinó la difracción de rayos X en polvo (DRXP) con el método de Rietveld, considerando que es la herramienta más adecuada para obtener el análisis cuantitativo de fases (ACF) del clínker.

Para realizar este estudio con difracción y el método Rietveld se requiere conocer las estructuras cristalinas de todas las fases. Después de un proceso de estudio de las metodologías existentes y el gran esfuerzo inicial en aprender este método, incluyendo el perfecto manejo de los programas informáticos existentes, ajustándolos al clínker concreto de la fábrica, se obtuvieron y definieron las fichas de las fases del clínker de estudio más adecuadas. Con esto se consiguió diseñar un método para tener controlada la calidad del proceso. Cada dos horas se analizan y registran los resultados de calidad mediante la creación de una base de datos que automáticamente almacena la información.

El paso siguiente fue buscar la correlación entre los resultados de calidad con los del proceso productivo. Para ello, se ha utilizado un programa estadístico SIMCA, que busca la correlación existente entre las variables X (parámetro del Horno) y las Y (parámetros de calidad). Después de un estudio exhaustivo se obtuvieron los parámetros más influyentes en el proceso y se establecieron unos intervalos de trabajo, para obtener los resultados de calidad marcados. Esto ha supuesto una mejora en la fabricación del clínker, manteniendo una calidad constante y obteniendo un ahorro energético.

Este trabajo de investigación ha sido financiado íntegramente por la Empresa Tudela – Veguín, sumándole la colaboración científica y técnica del Instituto Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” perteneciente a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y las Universidades de Oviedo y León.

Esta tesis doctoral ha tenido la oportunidad y la fortuna de haber podido realizarse en las condiciones reales de una fábrica y poder aplicar sus resultados directamente al proceso. Este matiz hace que la estructura sea algo diferente a las planteadas de forma experimental en un laboratorio universitario o de un centro de investigación. Se ha distribuido por capítulos muy diferenciados. El primero describe en detalle el proceso de fabricación del clínker. En el segundo se muestran las técnicas empleadas y después los resultados experimentales, quedando definidas las fases del clínker de la fábrica. Una vez cubiertas estas etapas, se plantea en tercer lugar un estudio estadístico mostrando los resultados obtenidos; para así pasar en cuarto lugar a la discusión de los

parámetros más importantes y con mayor influencia. En el último capítulo se realiza un cálculo del ahorro energético que supondría para la fábrica la aplicación de los resultados obtenidos. Además se han planteado varias vías de investigación que surgen de los desarrollos alcanzados en el presente trabajo, y quedan abiertas para que en un futuro se pueda continuar trabajando en ellas.

Objetivos

1. Objetivos

- Mejorar la calidad y optimizar el proceso productivo en la fabricación de clínker.
- Determinar los métodos de análisis y control que mejor se ajustan a los procesos industriales de fabricación de clínker, adaptándolos a los procesos de producción de la factoría de La Robla.
- Encontrar las estructuras de todas las fases cristalográficas que mejor se adaptan a nuestro estudio, reproduciendo las condiciones reales existentes en el proceso.
- Establecer los parámetros más importantes que determinan las características del clínker y fijar, a partir de ellos, los intervalos óptimos de trabajo.
- Realizar un estudio estadístico con los parámetros que fijan las condiciones de trabajo del horno y los que determinan la calidad del producto, para obtener las correlaciones más significativas entre ellos y evaluar la capacidad predictiva del método.

- Analizar el comportamiento de estos parámetros en el proceso y su influencia en la calidad del clínker.
- Optimizar la temperatura de sinterización y disminuir el consumo de combustible del horno, para obtener los objetivos de calidad, lo que supondrá un importante ahorro energético.
- Optimizar las condiciones de operación de la Fábrica, disminuyendo los costes económicos, sin afectar a la calidad del producto.



Horno rotativo

CAPÍTULO I

Descripción y análisis del proceso productivo

1.1. Introducción

El cemento Portland es un material de naturaleza inorgánica, que reacciona con el agua, formando una matriz adhesiva, y que combinado con otros materiales se usa como material compuesto para estructuras. El material compuesto más usado es el hormigón, que es una mezcla de cemento, agua y distintas cantidades de arena y grava. También otro material compuesto, que está muy relacionado con el anterior, es el mortero, que es una mezcla de cemento, agua y arena fina.

El inicio del desarrollo del cemento tal y como se conoce actualmente, fue en 1824 cuando un constructor, Joseph Aspdin, desarrollo y patentó el cemento Portland, y dicho nombre se debe a la similitud entre este material y la piedra calcárea de Portland, en el Reino Unido. Este fue el inicio para desarrollar el cemento de silicatos de calcio que conocemos a día de hoy.

Se han realizado muchos estudios sobre cementos y las materias primas, pero en este trabajo se estudiará en concreto el clínker de una fábrica determinada y con unas materias primas concretas.

1.2. Descripción del proceso

Como se puede observar en la Figura 1.1, el proceso se divide en distintas partes, se pueden diferenciar en:

- I. Proceso Cantera
- II. Parque de Prehomogeneización de materia prima y carbón
- III. Molino de crudo y carbón
- IV. Horno rotativo y precalentador
- V. Enfriador
- VI. Transporte y almacenamiento de clínker.
- VII. Fabricación de cementos.

Los componentes principales para la fabricación del clínker son la cal, la sílice, la alúmina y el óxido de hierro.

Los minerales utilizados son, entre otros, caliza, margas o arcilla. Aportan compuestos minerales, como el carbonato cálcico (CaCO_3), que es una fuente de cal en la fabricación del clínker.

La materia prima se explota en una cantera cercana a la fábrica de cementos.

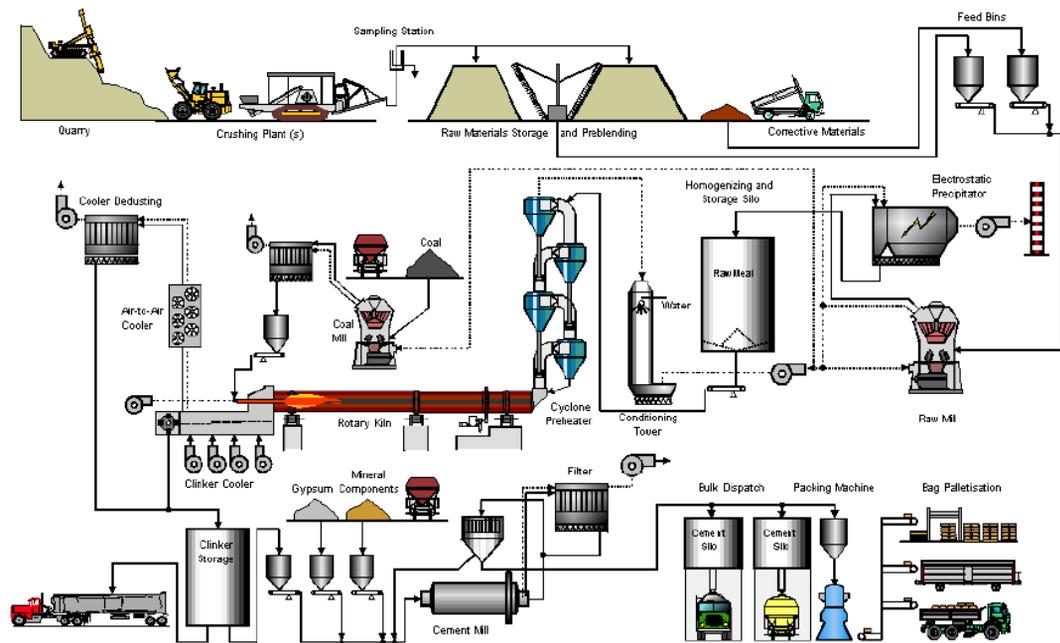


Figura 1.1. Diagrama de flujo Fábrica

1.3. Características de la cantera

La explotación de la cantera se encuentra en un sinclinal que está constituido en sus flancos por materiales calizos del Carbonífero, en su núcleo aparecen pizarras, cuarcitas y algunos niveles calizos.

Las Calizas de Cantera son las explotables para la fabricación del cemento. La potencia puede variar y llegar en algunas zonas a tener una media de 60 m, constituido por calizas negras fétidas en bancos de 20 a 60 cm, con vetado de calcita y con alguna intercalación de pizarras negras de tipo lentejónar.

Se hace una media de carbonatos, de las distintas zonas más ricas o más pobres. Suele presentarse como una masa caliza bastante homogénea, con un elevado porcentaje de carbonatos, el tramo suele superar un contenido medio en carbonatos del 90%,

llegando en algunos bancos al 98%. A estas calizas se les denomina en la explotación Calizas de Alta (ley).

De la cantera se extraen dos tipos de mineral, denominados “piedra baja” y “piedra alta”, Tabla 1.1. La diferencia entre ellos, se encuentra en el porcentaje de Carbonato Cálcico.

Tabla 1.1. Tipos de piedra de cantera

Tipo de Mineral	% CO ₃ R
Piedra alta (A)	>82%
Piedra baja (B)	65%-82%
Escombros	<65%

También se considera estéril cuando el valor de CO₃Mg es mayor del 20%.

Se realizan análisis por fluorescencia, de cada una de las voladuras que se realizan. Con estos resultados, se obtienen unos porcentajes de óxidos de silicio, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, SO₃, CaCO₃, MgCO₃, RCO₃; que indican cómo es el mineral y el porcentaje de correctores que se tiene que añadir en el proceso.

En la Tabla 1.2 se muestran los resultados medios obtenidos por Fluorescencia de la PIEDRA ALTA, PIEDRA BAJA y PIEDRA PREPARADA.

Tabla 1.2. Composición química de los tipos de piedra (% en peso). Con una pérdida al fuego de 39,5%

MEDIA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	CaCO ₃
Piedra Alta	5,67	1,82	0,71	48,28	0,44	0,35	0,73	87,29
Piedra Baja	11,95	3,73	1,4	40,66	0,67	0,67	0,78	74,23
Piedra Preparada	7,43	2,37	0,89	45,92	0,55	0,53	0,63	82,01

El valor del CaCO_3 es igual que RCO_3 . Para calcular el porcentaje de CaCO_3 que aparece en la Tabla 2, se suman los pesos moleculares del CaCO_3 y MgCO_3 , utilizando la fórmula 1:

$$\text{RCO}_3 = \text{CaO} \times \left(\frac{100}{56} \right) + \text{MgO} \times 2,5 \quad [1]$$

Para obtener la composición deseada, se añaden correctores que ajustaran los porcentajes de materias primas. Son compuestos que se añaden, en pequeña proporción, para aumentar los óxidos que sean deficitarios en la composición de la mezcla.

Los **correctores** que se utilizan son: arena, mineral de hierro y piedra caliza. Los dos primeros se introducen en la cinta transportadora o directamente en el molino de crudo. La piedra caliza sólo se corrige en el molino de crudo.

La arena se extrae de una cantera próxima a la cementera, y los materiales son del Terciario Inferior. Estos sedimentos son de carácter terrígeno, con escasa presencia de carbonatos y de coloración roja. Se pueden distinguir y se van alternando las ruditas, areniscas, arenas, limonitas, lutitas y argilolitas.

Las composiciones de los correctores son:

ARENA: La cantidad de arena que se añade es del 2,3%.

El MINERAL DE HIERRO se añade un 1,2% del total, y la concentración de Fe_2O_3 varía entre un 52% y 78%. Se puede ver en la Tabla 1.3, la composición.

Tabla 1.3. Composición química de los correctores arena y mineral de hierro

Óxidos	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)
Arena	0,8	89,6	3,3	3,1	0,16	0,04	0,54	0,06
Mineral de Hierro	7,9	5,8	1,5	63,1	0,11	0,05	0,16	1,5

1.4. Preparación del mineral

El Mineral que se extrae de la cantera sufre un proceso de Trituración, en la propia cantera (Figura 1.2).

Todo el mineral pasa primero por un Precribador, Figura 1.3, para eliminar el material bajo en carbonato, separando los tamaños menores de 35mm. A continuación el material pasa por una Trituradora de Impactos IM-17R de Laron-Mark S.A. (Figura1.4) con una capacidad de 1000 t/h y una granulometría del 95% < 80 mm. Este mineral se envía a dos silos de Piedra Alta y Piedra Baja, con una capacidad cada uno de 1300 m³.

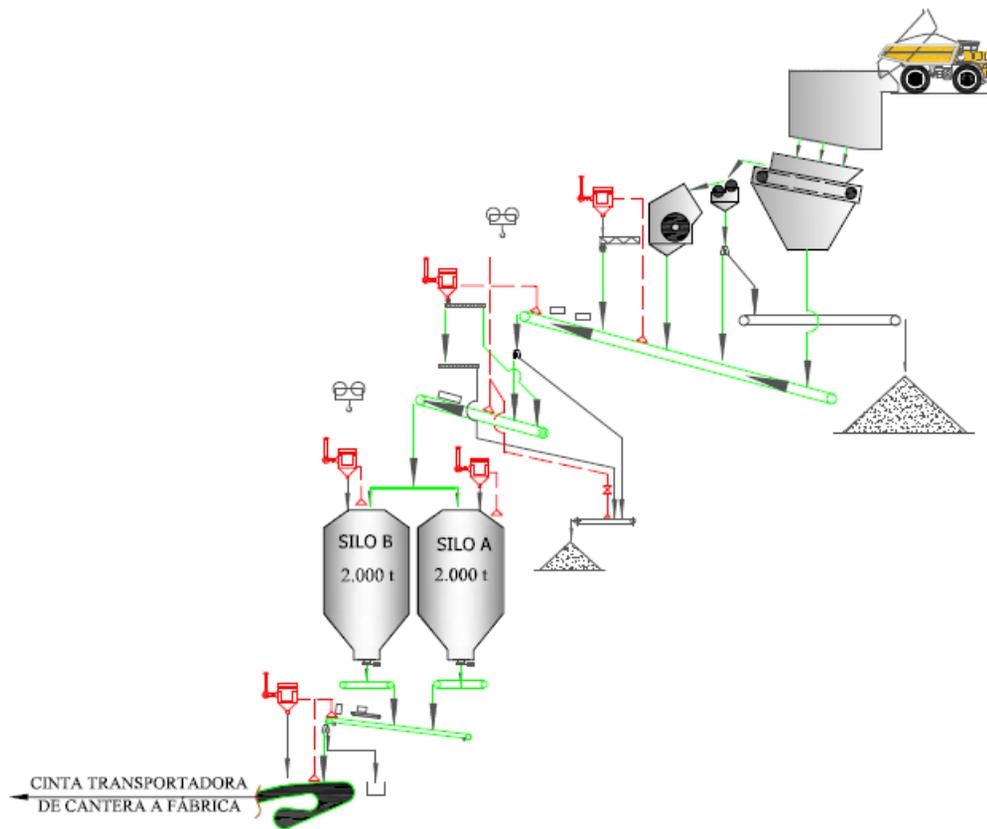


Figura 1.2. Planta de machaqueo



Figura 1.3. Precribador de discos C.R.D. 100/300



Figura 1.4. Trituradora de impactos IM-17R

Las materias primas entran en fábrica a través de una cinta transportadora, Figura 1.5, de 4 km de longitud y anchura de 1000 mm, con una capacidad de transporte de 1300t/h, que viene directamente de cantera.

CINTA TRANSPORTADORA
DE CANTERA A FÁBRICA

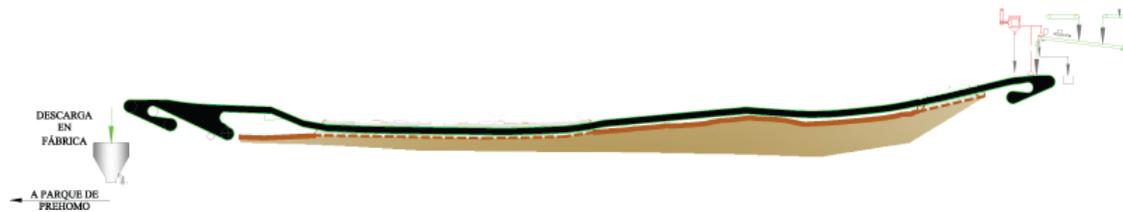


Figura 1.5. Cinta transportadora de Cantera a Fábrica

Antes de entrar en el Parque de Homogeneización, dónde se almacena en unas pilas, pasa por un Analizador Continuo de Materiales (CNA).

1.5. Analizador continuo de materiales (CNA)

La materia prima pasa por un analizador continuo (CNA), como se observa en la Figura 1.6, dónde se analizan el Ca, Si, Al, Fe, Na, K, S, Mn, Ti y Mg.

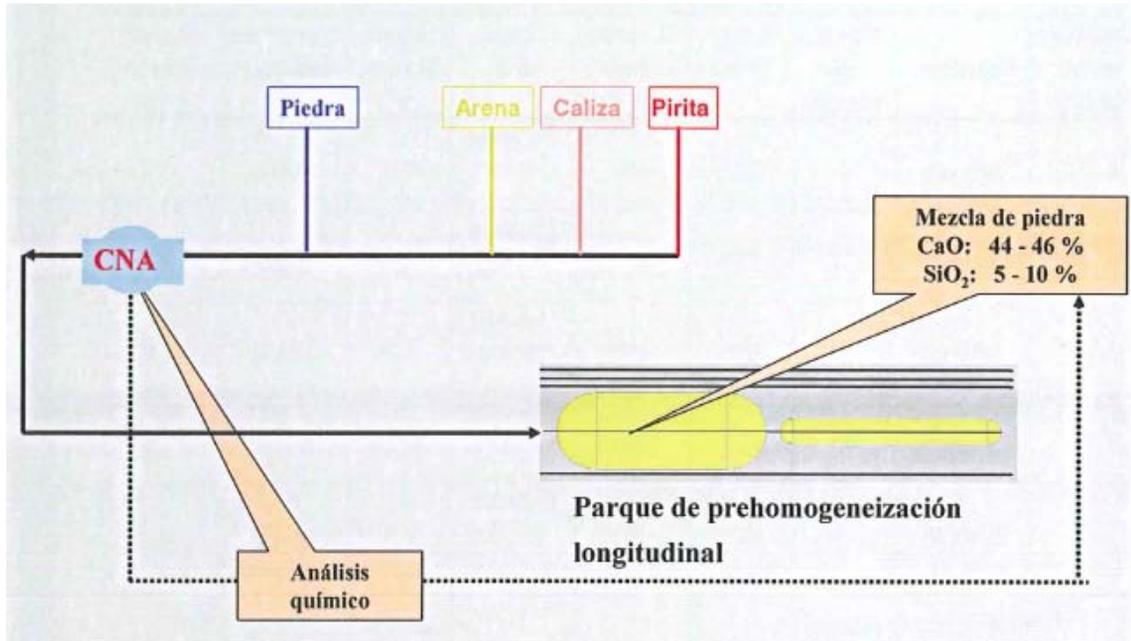


Figura 1.6. Concepto del CNA

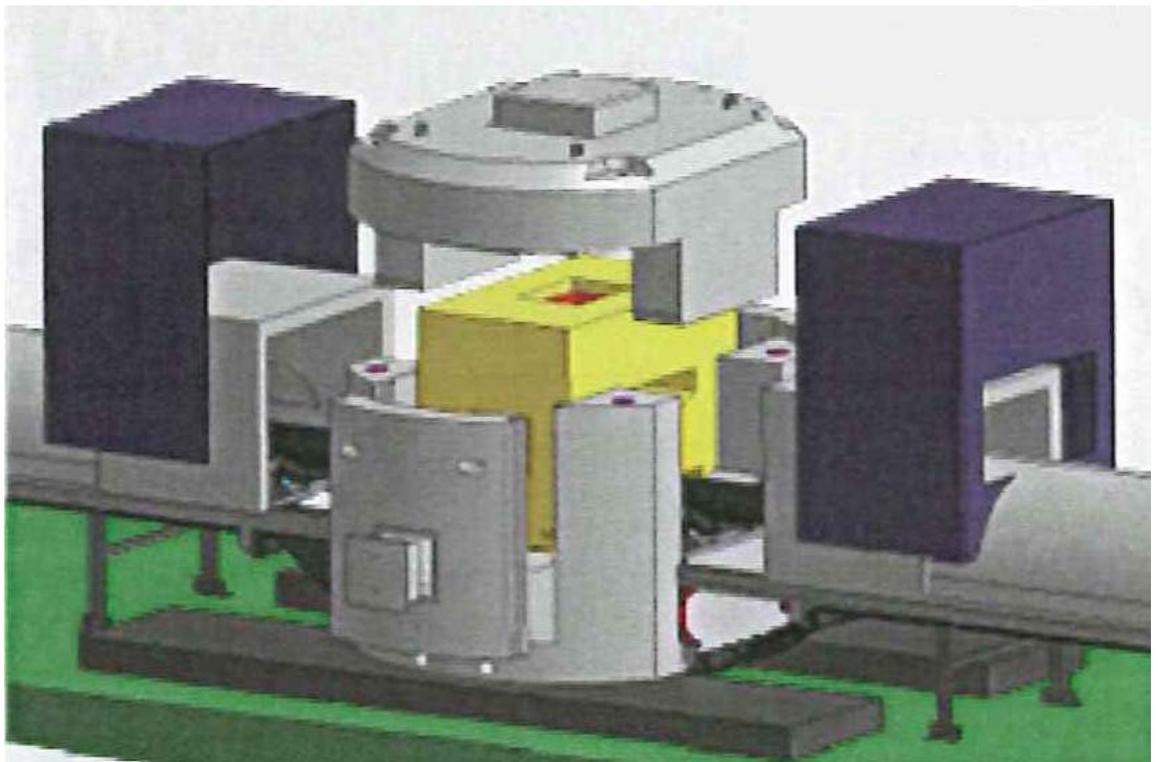


Figura 1.7. Analizador CNA

El CNA consta de las siguientes partes, como se puede ver en la Figura 1.7:

- Una cédula de medida (MEN)
- Tubo de neutrones (SODITRON)
- Detector de radiación γ que se convierte en señal eléctrica
- Cámara de protección contra radiaciones (Carcasa maciza de hormigón bórico)
- Armario electrónico

Sólo emite neutrones cuando está conectado, y está diseñado para que un trabajador expuesto no reciba una dosis máxima de $1 \mu\text{Sv/año}$, de forma que la radiación no supere los $0,5 \mu\text{Sv/h}$.

Los núcleos de los átomos del material capturan los neutrones desacelerados, quedándose en estado excitado para posteriormente pasar a un estado estable, emitiendo radiación γ .

Los rayos γ son detectados y traducidos a señales eléctricas, formando un espectro de rayos γ . La distribución de los niveles de energía de los rayos gamma es única para cada elemento. El espectro es analizado continuamente por un ordenador, que determina la concentración individual de los diferentes elementos, mediante sus óxidos.

La información es emitida cada minuto, haciéndose medias cada quince minutos, que se llevan el análisis acumulativo del material de cada pila.

La principal ventaja que tiene este equipo, aparte de la rapidez de información y escasa emisividad, es su prolongada vida (alrededor de 8000 h), al ser activado o desactivado a voluntad, ajustándose a la llegada o no del material de cantera. Otra gran ventaja que tiene esta técnica, frente a todos los demás métodos de análisis, es la gran profundidad de penetración de la radiación neutrónica en el lecho del material.

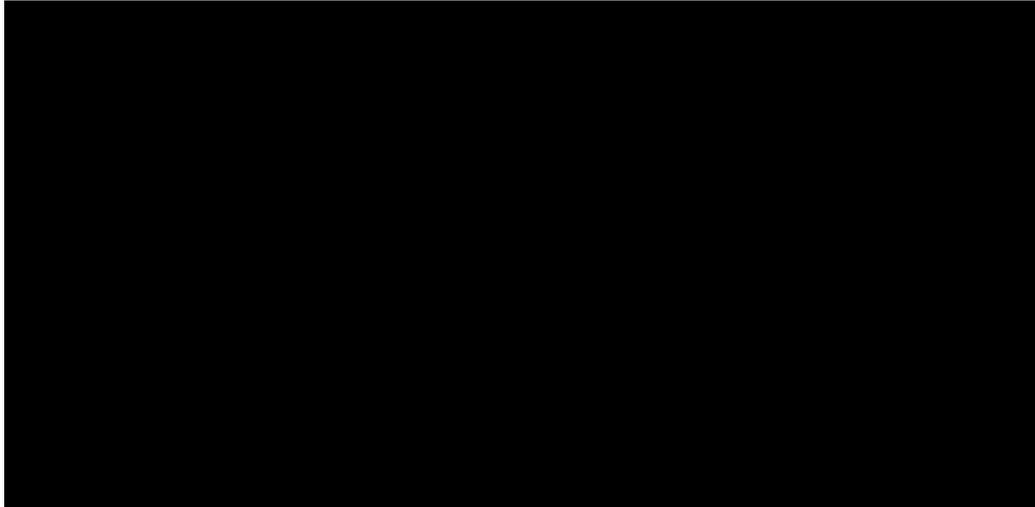


Figura 1.8. Esquema de la Dosificación de correctores

1.6. Parque de Pre-homogeneización de mineral y de carbón

Después de ajustar el mineral en el CNA, con los correctores, se envía a un edificio, Figura 1.9, preparado para almacenar dos pilas de piedra de cantera de 30000 t cada una. Y carbón hasta 50000 t, con unos apiladores convencionales.



Figura 1.9. Vista Parque de Prehomogeneización

El material de salida es movido por un rascador de puente para el mineral y uno de pórtico para el carbón.

El **mineral** se extrae del parque mediante un rascador homogeneizador, el cual se va llevando las pilas desde el centro del parque en dirección hacia el extremo de las pilas. Cuenta con unos rastrillos, que realizan un movimiento favorable a la homogeneización del material, almacenado en distintas capas a lo largo de toda la pila. El rascador empujará el mineral hacia el borde de la pila, donde estará la cinta transportadora que se encargará de extraer la piedra del parque, conduciéndola hacia una torre de transferencia. De allí, saldrá una cinta encargada de llevar la piedra a la tolva de alimentación, del molino de crudo.

El **coque de petróleo**, denominado como “carbón” antes de apilarse, pasa por una trituradora de rodillos para reducir el tamaño del material a < 50 mm, el 95%. Tiene dos rascadores uno de brazo más largo que empuja el carbón hasta una cinta y otro de brazo corto que está parado.

Cuando el brazo de mayor longitud llega al límite de altura que tenga preestablecido, el rascador de menor longitud acerca al otro para facilitar la evacuación de toda la pila de carbón.



Figura 1.10. Rascador de carbón

La media anual del coque de petróleo, aparece en la Tabla 1.4:

Tabla 1.4. Medias anuales combustible

Parámetros	Porcentajes
Cenizas	0,56(%)
Volátiles	10,84(%)
Poder Calorífico superior	8422 kcal/g
Humedad	6,56(%)

1.7. Molino de carbón Dorol

Los molinos verticales son apropiados para la molienda de minerales semiduros y blandos, aunque también se pueden emplear para algunos minerales relativamente duros. Se realizan simultáneamente tres operaciones: molienda, secado y separación.

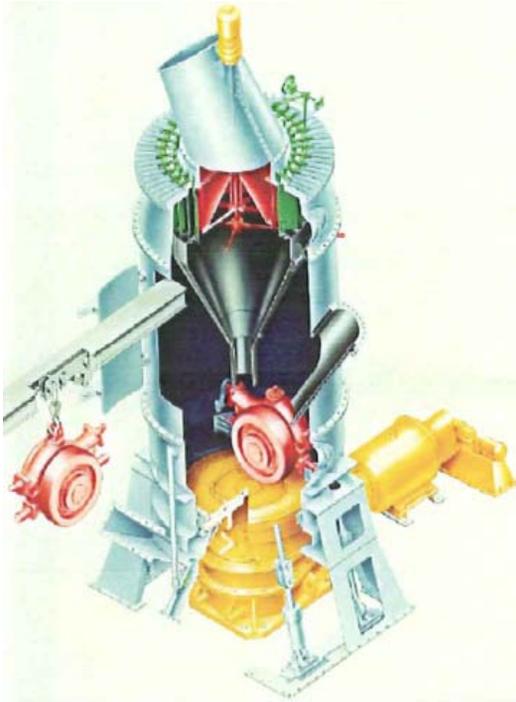
Son empleados para la molienda y el secado combinados. Para ello se emplean grandes cantidades de gases de escape a baja temperatura. Se pueden secar sin problemas materiales con una humedad de hasta el 20% H₂O. Se realizan simultáneamente tres operaciones: molienda, secado y separación.

Las características más significativas del molino RMK 27/13, aparecen en la Tabla 1.5:

Tabla 1.5. Características molino carbón.

Material a moler	Coque de petróleo
Plato de molienda	2700 mm de Ø
Rodillo de molienda	1400 mm de Ø
Capacidad de molino	17,5 t/h
Finura de polvo	3% R. 0,09 µm
Humedad entrada	Máx 10%
Humedad remanente	<1%

El carbón entra al molino, Figura 1.11, por el centro del plato de molienda, mediante un sistema de dosificación. El material fragmentado por los rodillos es empujado hacia fuera sobre el borde del plato de molienda por la fuerza centrífuga.



La corriente de gas caliente que sale por el anillo de inyección seca el material, lo recoge y lo transporta al separador dinámico. Éste se encarga de separar el material que llega con la corriente de gas caliente en producto acabado y en gruesos, que están en circuito cerrado. El producto final es descargado con la corriente de gas y separado en el filtro de desempolvado, como se observa en la Figura 1.12.

Figura 1.11. Molino de coque de petróleo

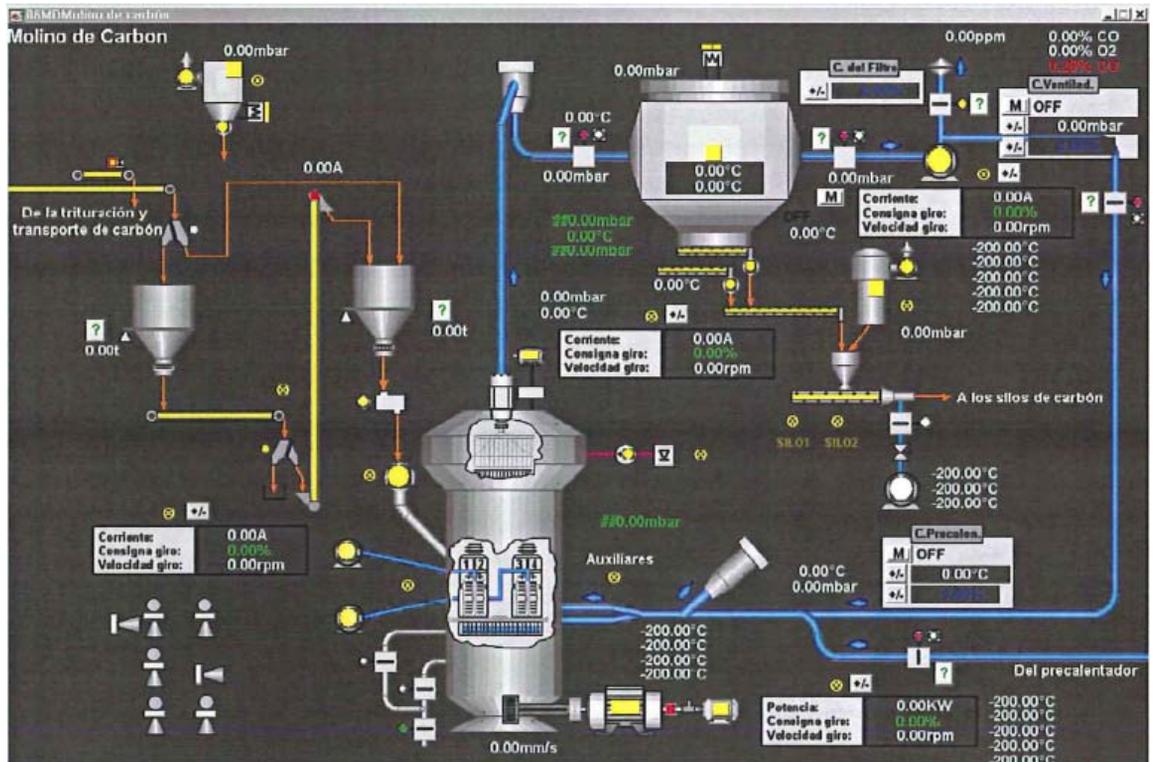


Figura 1.12. Circuito del molino de coque de petróleo

1.8. Molino de Crudo

El material procedente del parque descarga en la tolva de materias primas, previa al molino de crudo. A la cinta que lleva este material al molino de crudo, se le añaden los correctores procedentes de las tolvas de dosificación, como se observa en la Figura 1.8.

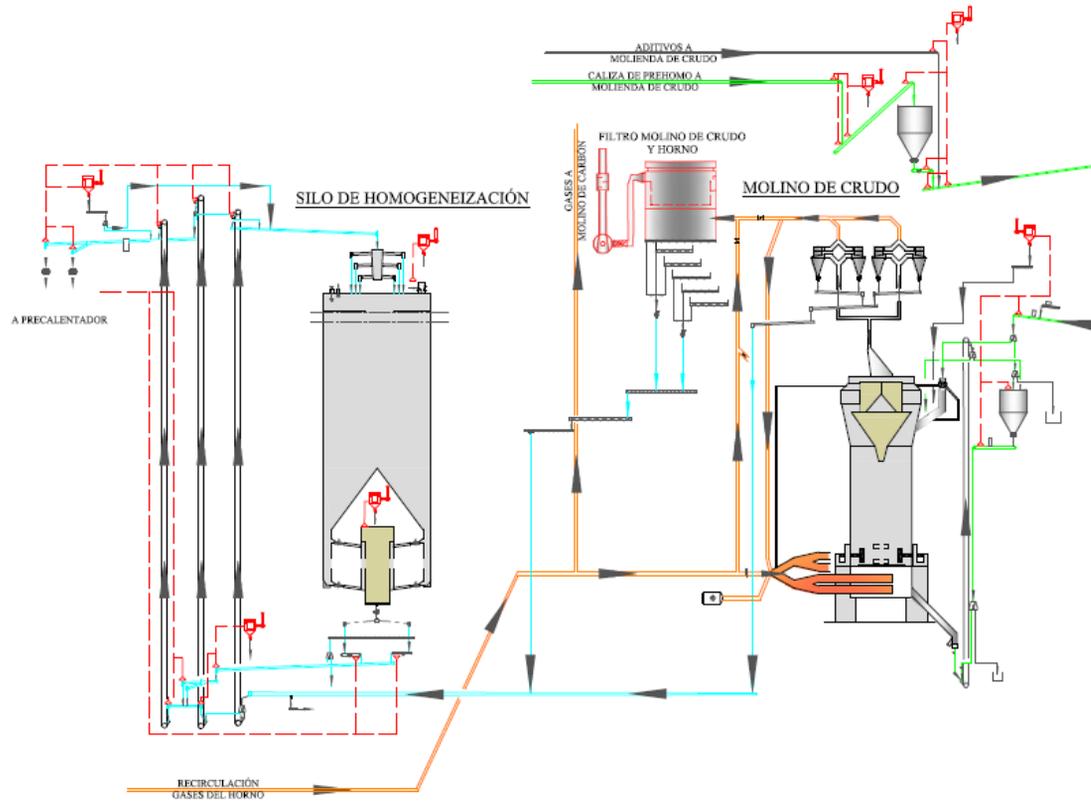


Figura 1.13. Molino y Silo de Crudo

El material que entra en el Molino RMR 38/19/4, Figura 1.13, es una mezcla de caliza, arena y mineral de hierro. Las características del molino vertical son:

- Finura del producto acabado: 10-14% R 90 μm
- Capacidad con 4 rodillos: 230-248 t/h
- Capacidad con 2 rodillos: 150 t/h
- Consumo específico de energía: 8,7 kWh/t

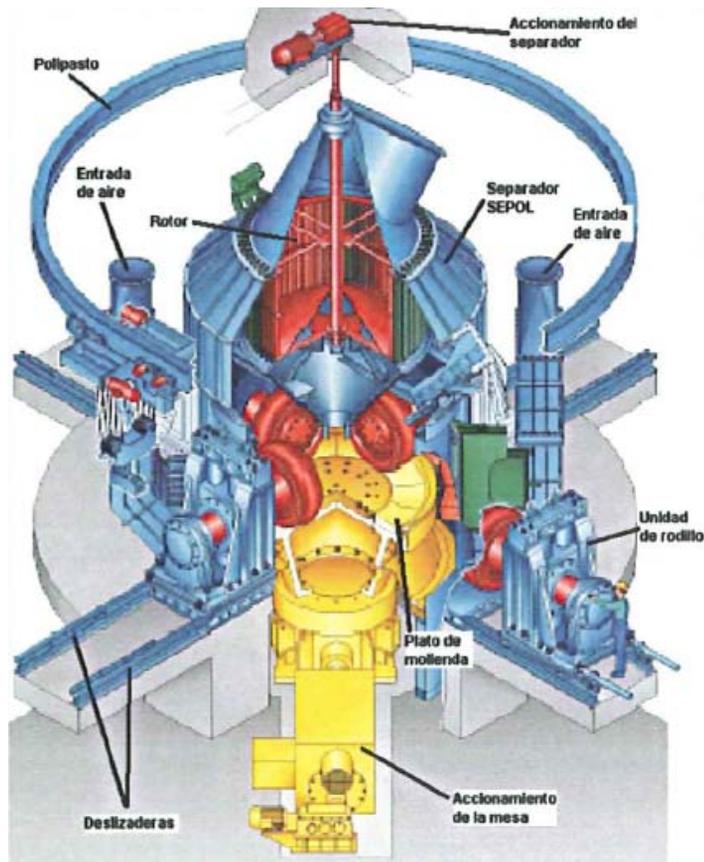


Figura 1.14. Molino vertical Quadropol

El molino QUADROPOL, Figuras 1.14 y 1.15, realiza tres operaciones simultáneamente:

1. Molienda
2. Secado
3. Separación

El molino vertical cuenta con cuatro rodillos dispuestos en estrella, alrededor del plato de molienda. La alimentación al molino es mediante un dispositivo de dosificación y una resbaladera que centra el material en el centro del plato de molienda en rotación, donde la fuerza centrífuga lo arroja hacia los rodillos que lo trituran.

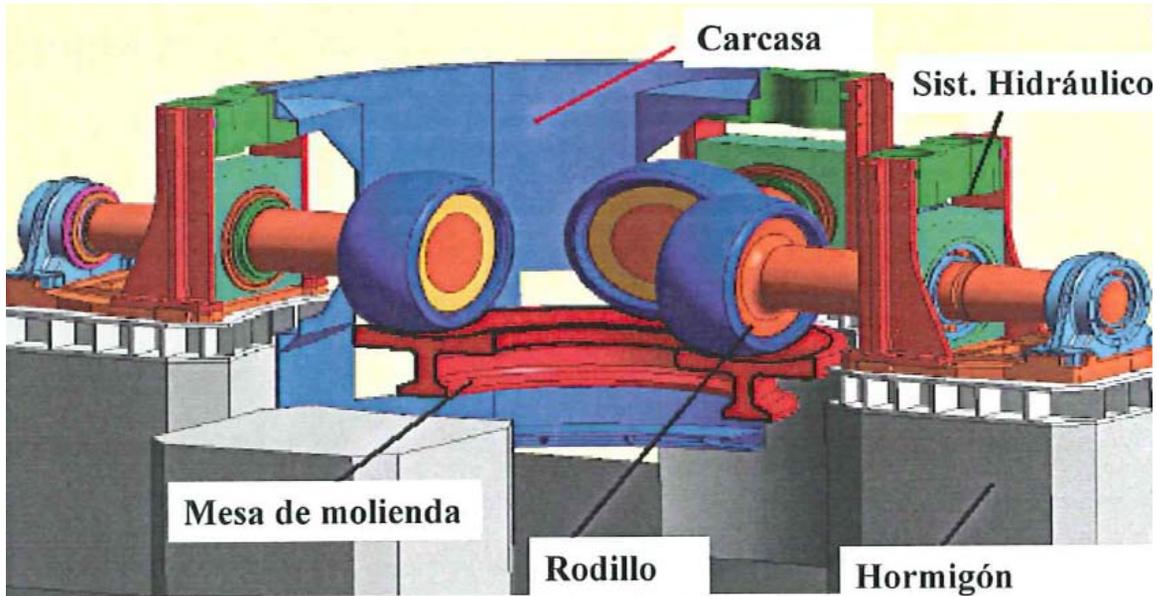


Figura 1.15. Detalle molino de harina

El material triturado rebosa por encima del borde del plato de molienda, y los gases calientes lo recogen, lo seca y lo lleva hasta el separador.

El separador dinámico SEPOL, Figura 1.16, separa el material contenido en la corriente de gases en finos y gruesos. El material grueso pasa de nuevo al plato de molienda para ser molido de nuevo. El material fino se descarga con la corriente de gases y decantados en los ciclones como producto final.

El sistema cuenta con cuatro ciclones de alto rendimiento cuya misión es separar la harina de crudo contenida en la corriente de gases. Esta harina una vez separada se envía al silo de harina.

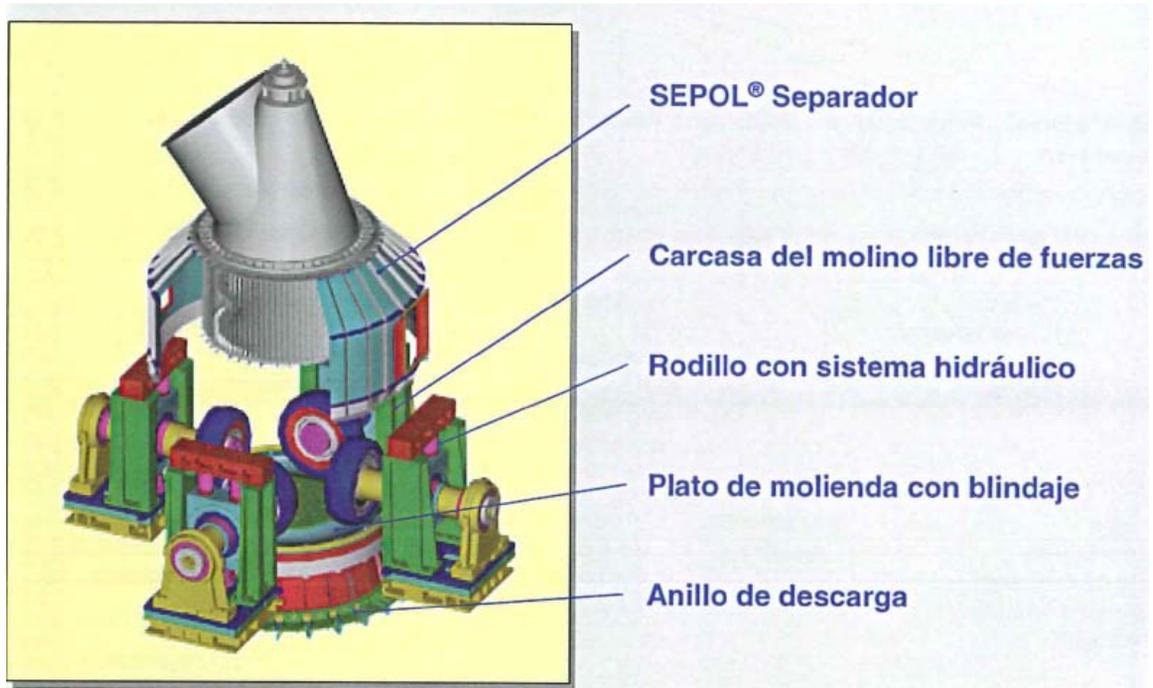


Figura 1.16. Molienda del crudo QUADROPOL.

1.9. Silo de Harina

La harina procedente de los ciclones del molino de crudo se introduce en el silo de harina, Figuras 1.17 y 1.18, que sirve para almacenar la harina de crudo, homogeneizarla y poder garantizar una calcinación estable y correcta.

El silo tiene siete entradas (6+1 central) unas dimensiones de 72,4 m de altura, un diámetro interior de 6 m y una capacidad máxima de 12500 m³, cuenta con 8 áreas de salida a la cámara de mezcla, como se puede observar en las Figuras 1.19, 1.20 y 1.21.

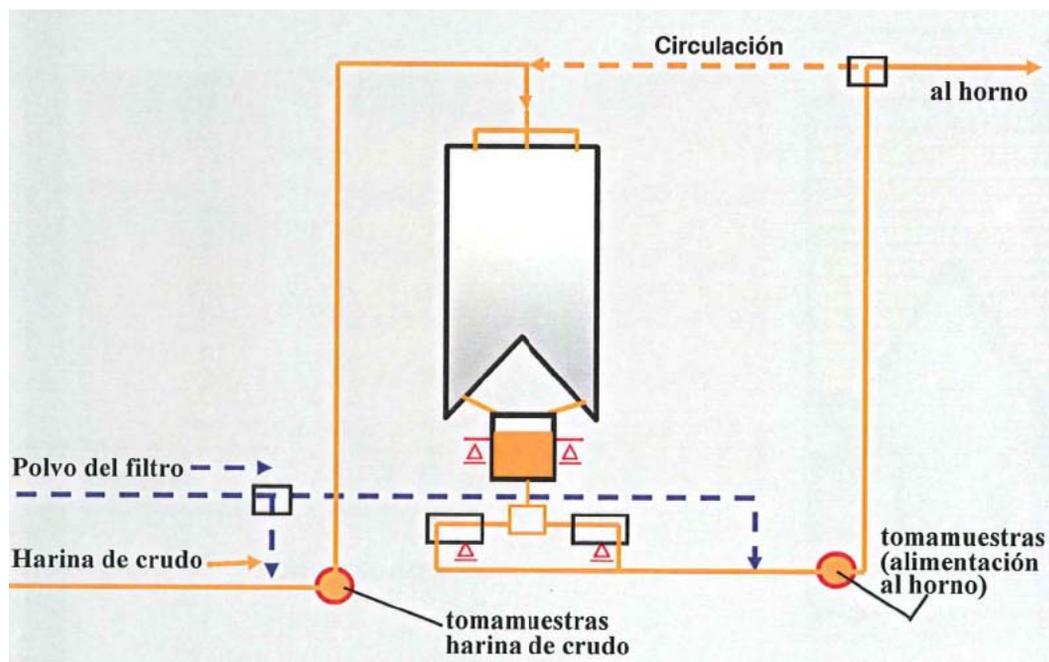


Figura 1.17. Diagrama toma de muestras silo de harina

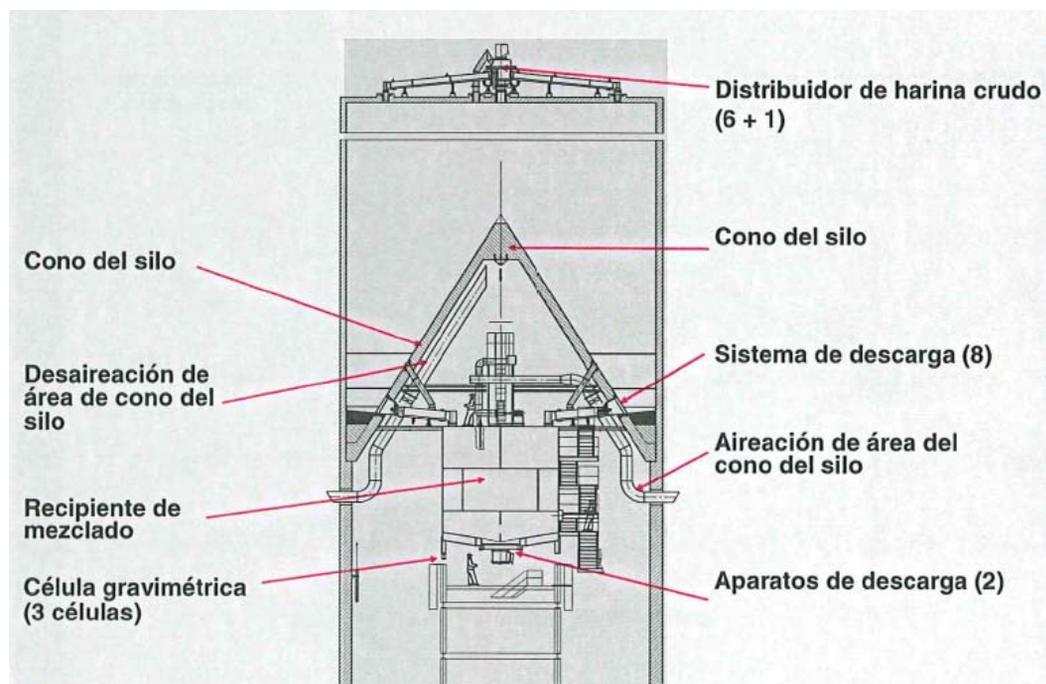


Figura 1.18. Silo mezclador tangencial

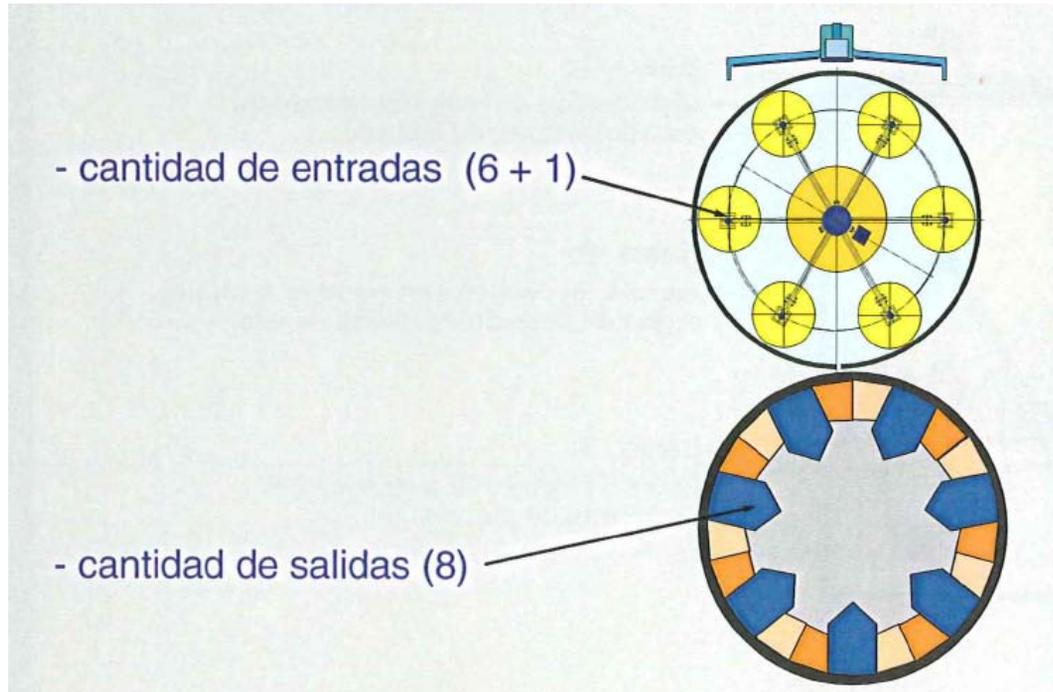


Figura 1.19. Número de entradas y salidas del silo.

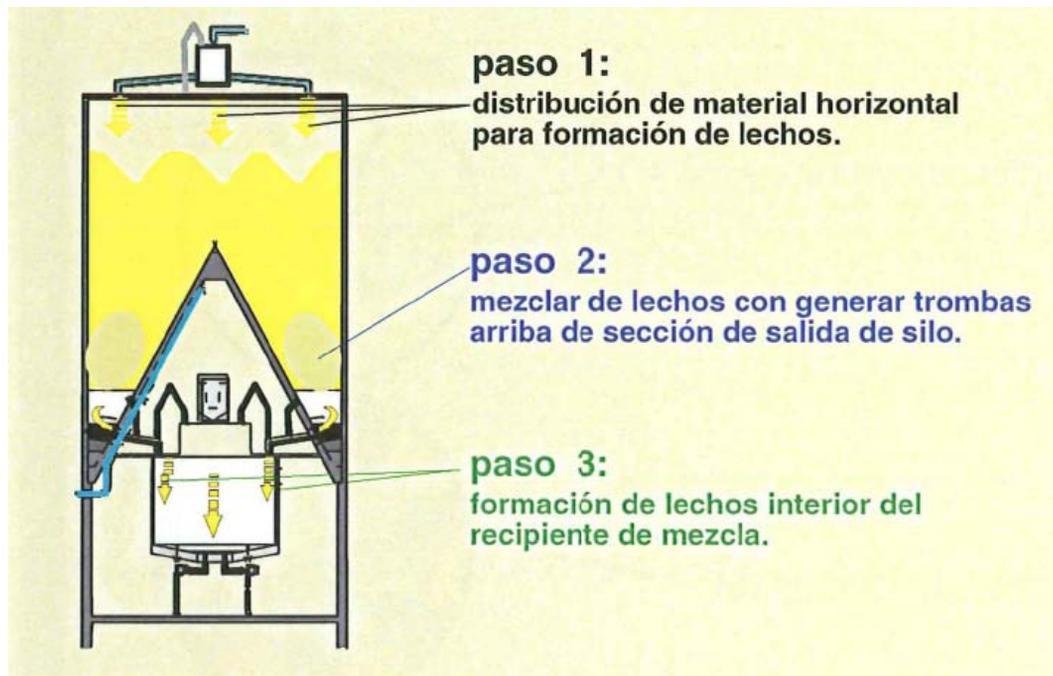


Figura 1.20. Pasos de mezcla del silo de harina.

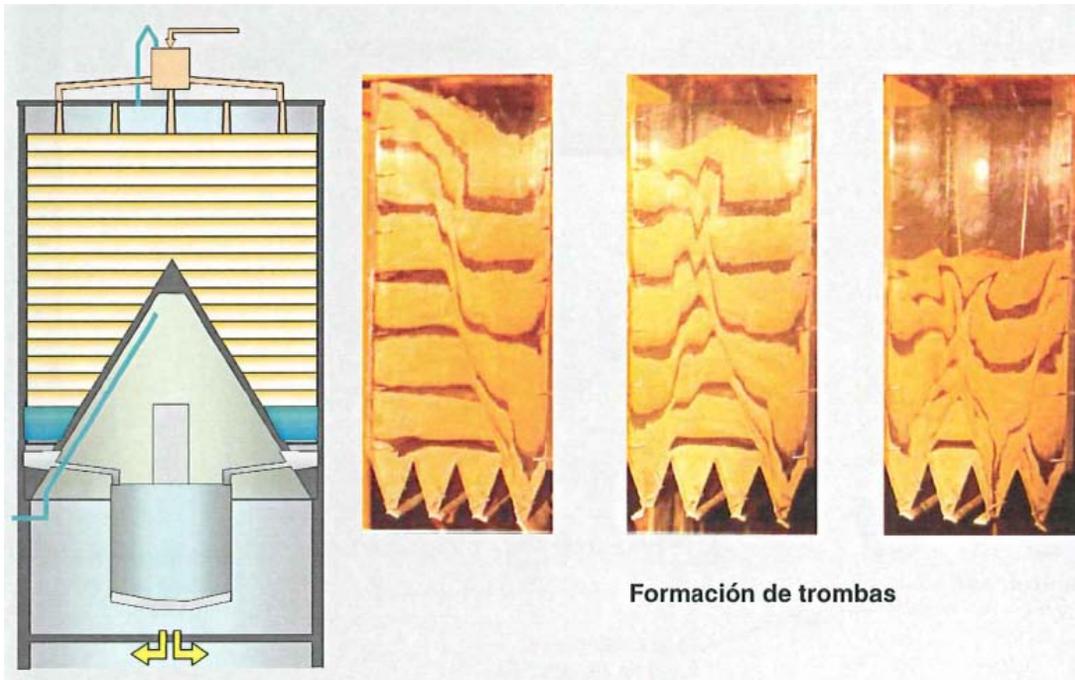


Figura 1.21. Rendimiento de mezcla con formación de trombas.

1.10. Crudo

Toda la materia prima que está almacenada en la nave de prehomogeneización, se va pasando por el molino de crudo, a la salida del molino de crudo se hace un análisis. El material molido pasa al Silo de Homogeneización, y de ahí a través de unos elevadores se introduce en la torre, donde están ubicados los ciclones y precalentador.

Las materias primas se muelen y se homogenizan para que la composición química sea regular.

Los porcentajes de crudo, a la entrada del horno, con los correctores utilizados, se indican en la Tabla 1.6:

Tabla 1.6. Porcentajes del material entrada del horno

Material	Porcentaje general	Porcentaje Fábrica
Caliza	72%	96%
Arcilla	11%	(*)
Mineral de Fe	1%	1,2%
Arena	6%	2,3%

(*) En la fábrica, no se añade arcilla, por tenerla incorporada en la cantera.

Los cuatro óxidos mayoritarios que integran la composición química del clínker son óxido de calcio (CaO), sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) y óxido de hierro. (Fe₂O₃); además contiene elementos minoritarios como Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ y S²⁻.

La alimentación media a la entrada al horno, es la que figura en la Tabla 1.7:

Tabla 1.7. Media alimentación horno

Componente	Porcentaje
CaO	42,56%
SiO ₂	13,24%
Al ₂ O ₃	3,62%
Fe ₂ O ₃	2,15%
MgO	0,57%
Na ₂ O	0,25%
K ₂ O	0,68%
SrO ₃	0,64%
SO ₃	0,74%
Pérdida al fuego	34,88%
Elementos minoritarios	0,67%

La media anual de la composición del clínker a la salida del horno, tiene los porcentajes, que se indican en la Tabla 1.8:

Tabla 1.8. Porcentajes de óxidos de crudo antes de entrada precalentador

Componente	Porcentaje
CaO	65,34%
SiO ₂	20,80%
Al ₂ O ₃	5,49%
Fe ₂ O ₃	3,22%

MgO	0,86%
Na ₂ O	0,42%
K ₂ O	1%
SrO ₃	0,86%
SO ₃	1,56%
Elementos minoritarios	0,17%
Cal libre	1,59%
Residuo Insoluble	0,06%
Peso Litro	1322 g/l

Después de la torre el crudo entra en el horno, donde se van produciendo todas las reacciones.

1.11. Instalación del horno

El horno está incluido dentro de un grupo formado por distintos equipos que se muestran en la Figura 1.22.

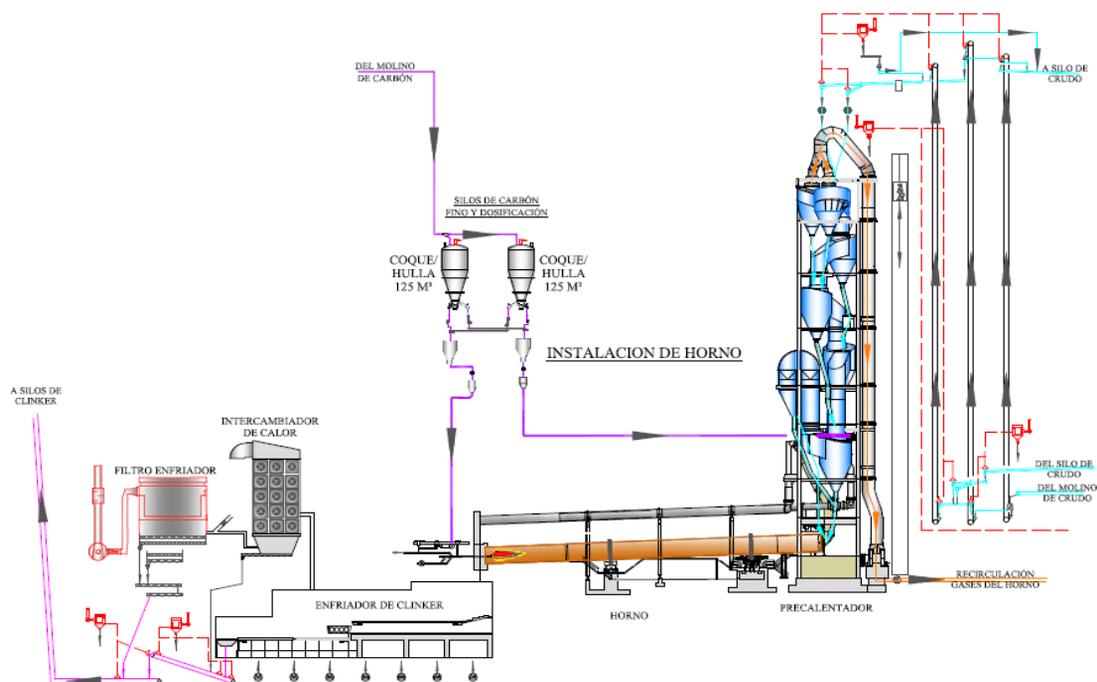


Figura 1.22. Instalación del horno.

1.11.1. Torre Dopol. Precalentador

El precalentador tiene dos misiones:

- I. Mejorar la economía térmica, realizando un intercambio de calor entre el gas y el material de la manera más óptima.
- II. Reducir la emisión de polvo.

Para el diseño del intercambiador de calor, se tiene en cuenta las velocidades de los gases para el funcionamiento óptimo de la instalación, obteniendo un buen transporte de la harina de crudo dispersa y una buena separación de ésta con el gas en los ciclones.

Los puntos de trabajo óptimo específicos se consiguen, para un combustible dado, teniendo una combustión óptima lo cual supone la minimización del consumo calorífico que tiene lugar con el uso de un exceso de aire lo más bajo posible siempre que no se produzca una cantidad de CO apreciable, en estas condiciones, la cantidad de gas de escape será lo más baja posible.

La cantidad de aire utilizado en la combustión es variable depende del tipo de combustible, del consumo calorífico y de la mejor o peor optimización de la combustión.

1.11.2. Ciclones

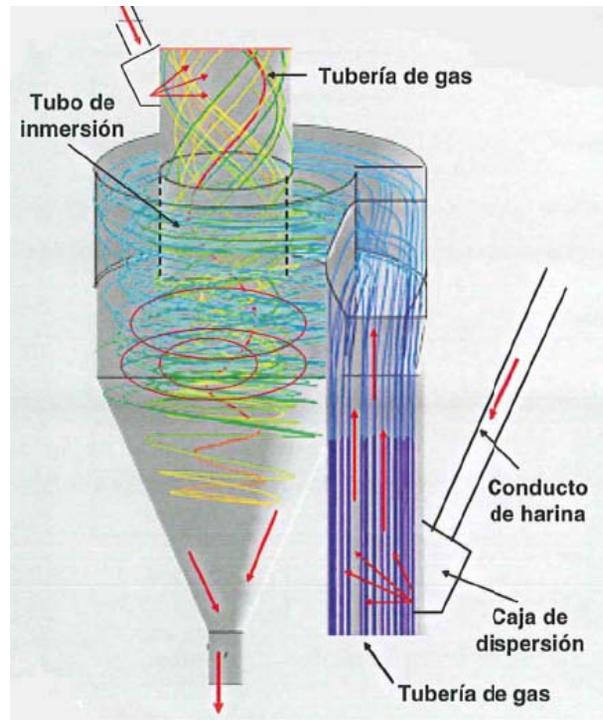
El precalentador cuenta con cinco ciclones, Figuras 1.23, 1.24 y 1.25, y las funciones son:

- Calentamiento de la harina de crudo en la corriente de gas.
- Separación de la harina de crudo y descarga por la resbaladera de harina.



Figura 1.23. Ciclones del precalentador. Se observan los cinco ciclones (color azul), calcinador (color amarillo), y el precalentador (color marrón) y el horno (color rojo).

Figura 1.24. Flujo de aire y harina dentro del ciclón.



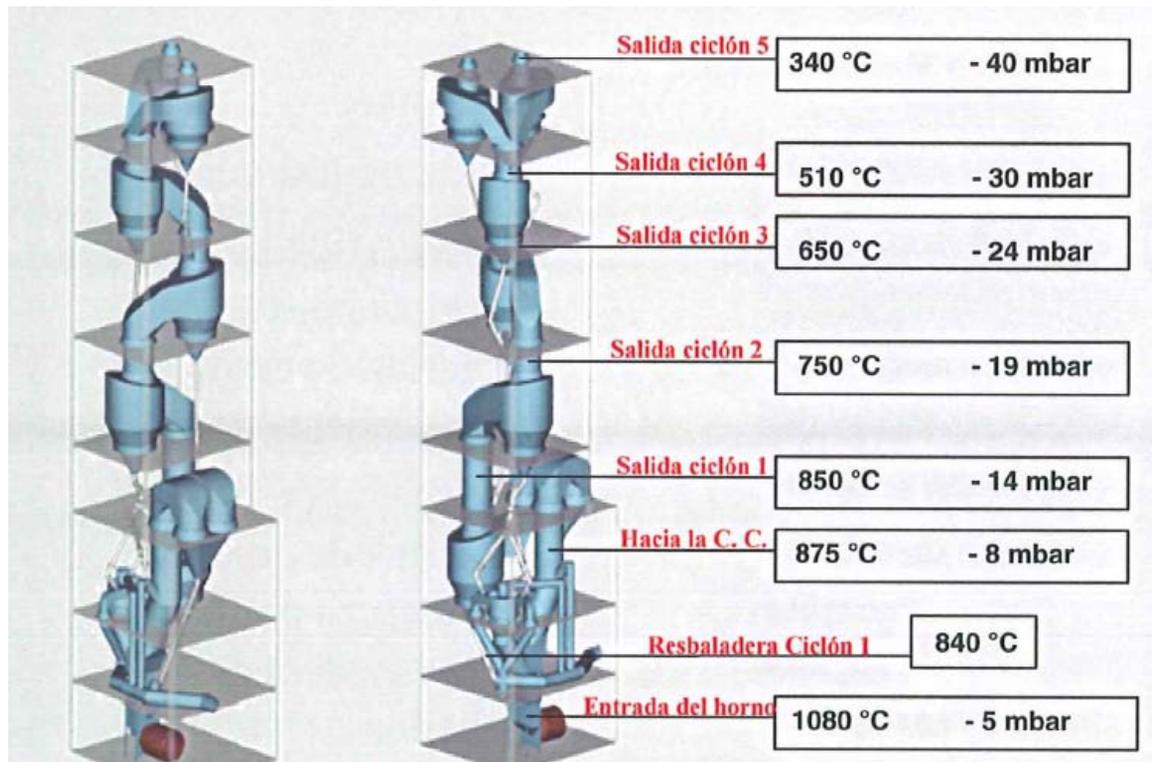


Figura 1.25. Perfil de temperatura y presión.

1.11.3. Cámara de combustión

Está montada entre la segunda etapa del ciclón y el calcinador. Las funciones que tiene son:

- Aportar calor de proceso para el calcinador
- Genera una zona de alta temperatura para la aceleración de la combustión de combustibles poco reactivos.

El quemador de la cámara de combustión, está instalado sobre la cabeza en el centro de la cámara. El aire de combustión (aire terciario) es aportado a la cámara en una parte a través de la cabeza y en una mayor parte tangencial a la parte superior. La combustión comienza en el centro de la parte superior dónde existe menos polvo.

Se ha introducido sólo en esta parte del proceso, un alimentador para incorporar combustibles alternativos (neumáticos). Se han ido incrementando el consumo, hasta alcanzar un porcentaje de un 30% y teniendo un poder calorífico medio de 7100 kcal/t.

En la Figura 1.26, se puede ver la Cámara de Combustión, con todas sus partes y entradas de aire. En la Figura 1.27, se describe las distintas temperaturas que existen en la cámara de combustión.

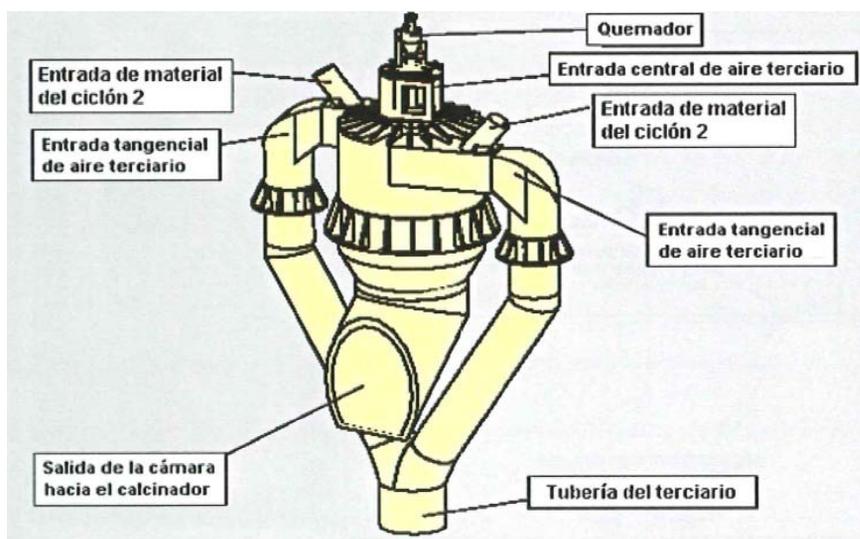


Figura 1.26. Cámara de Combustión

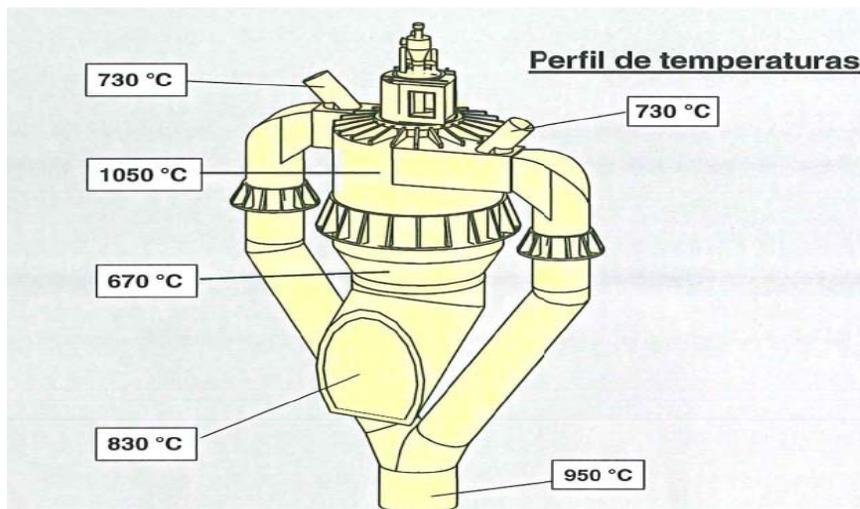


Figura 1.27. Temperaturas Cámara de Combustión.

1.11.4. Calcinador MSC-CC

La función principal del calcinador es por un lado dar lugar a la descarbonatación, que consiste en la descomposición del CaCO_3 en CaO y CO_2 , que tiene lugar a partir de los 700°C , pero más correctamente entre 850°C y 900°C . Y por otro, reducción de los NO_x formados en la zona de sinterización evitando que se vuelva a formar NO_x , que proceda de la combustión en el calcinador.

Las fuentes de energía calorífica, que llegan al calcinador, proceden de:

- Calor procedente del combustible del quemador del calcinador. Esto es el 55% del total, y el más fácil de controlar la temperatura. Existe un margen de $\pm 5\%$ se emplea para optimizar parámetros, como la calidad del clínker.
- Calor del gas de escape del horno y el polvo contenido en él.
- Calor que aporta el aire terciario y el polvo contenido en él.

En la Figura 1.28, se muestra el Calcinador.



Figura 1.28. Calcinador.

Una vez que el material sale de este equipo, una parte de esta harina va directamente al horno, y el resto se une con la que viene del ciclón 1 y pasan ambas, al horno rotativo.

1.11.5. Horno rotativo

En el horno rotativo, Figura 1.29, es donde se realiza la cocción y se convierte en clínker la harina de crudo, que se ha calentado con antelación en el precalentador y se descarbonata en el calcinador.



Figura 1.29. Vista del Horno rotativo

En la Figura 1.30, se representan las temperaturas en el interior del horno. Se puede ver el incremento de temperatura a medida que avanza en el horno el material y los gases; cómo van ascendiendo hasta alcanzar un máximo de 1500°C para el material y 2100°C para los gases. También se observa una variación si se trabaja con llama larga o llama corta.



Figura 1.30. Evolución de las temperaturas dentro del horno

Se puede observar el resultado del escáner de temperaturas del horno (Figura 1.31).

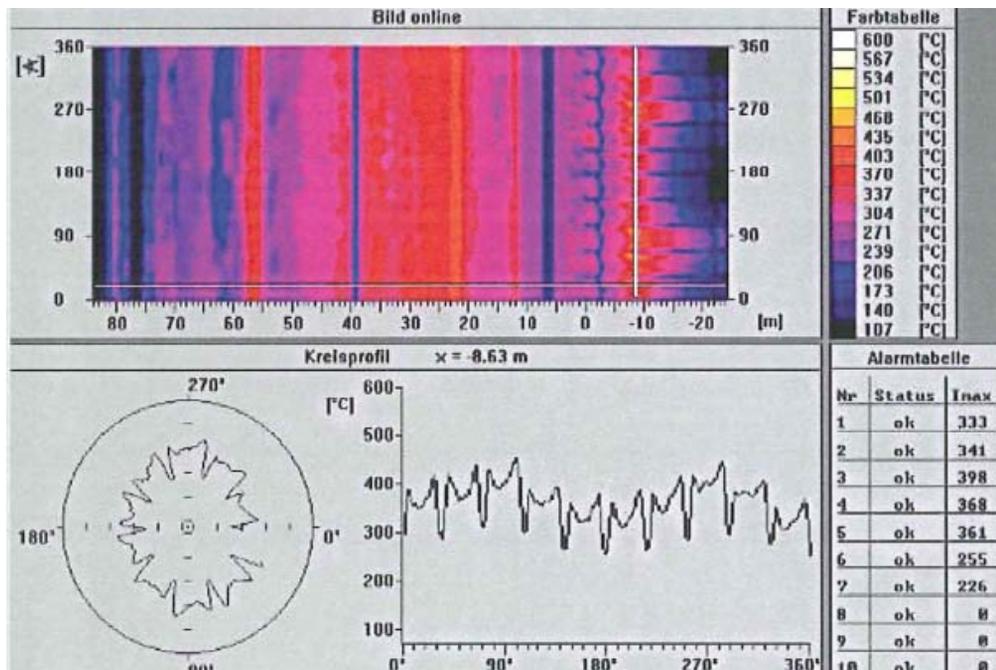


Figura 1.31. Escáner de temperaturas del horno

- Características del Horno Rotativo, aparecen en la Tabla 1.9:

Tabla 1.9. Propiedades del Horno Rotativo.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Diámetro	4,2 m (4 m en la salida)
Longitud	60 m
Inclinación	4%
Velocidad máxima	3,5 rpm
Número de apoyos	2

- Parámetros importantes del Horno
 - Longitud/ Diámetro- Radio
 - Inclinación del Horno
 - Carga del horno
 - Velocidad del horno

Las zonas teóricas del horno se indican en la Tabla 1.10 y 1.11:

Tabla 1.10. Características teóricas de las zonas del Horno.

Zonas interiores del Horno de T-V	Teoría	D=4,2 m	Zona
Zona de Calcinación	3,0 *D	12,6 m	0<x<12,6
Zona de Transición	5,0 *D	21,0 m	12,6<x<33,6
Zona de Sinterización	5,0 *D	21,0 m	33,6<x<54,6
Zona de Enfriamiento	1,0 *D	4,2 m	54,6<x<58,8

(Fuente: Duda, 1977)

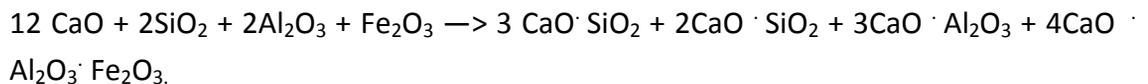
Tabla 1.11. Características teóricas del horno

% Longitud del horno	Zona	Temperatura °C Zonas material
14	Zona de Precafección	100-550
25	Zona de Calcinación	550-1100
20	Zona de sinterización o cocción	1100-1450
8	Zona de enfriamiento	1450-1380

(Fuente: Duda, 1977)

En el Horno rotativo vía seca, se realizan los siguientes procesos:

1. Liberación del agua combinada en las sustancias arcillosas.
2. Disolución del carbonato de magnesio.
3. Disolución del carbonato de calcio.
4. Combinación de la cal con los minerales de la arcilla, es decir, formación de los minerales principales del clínker que discurre de acuerdo a la ecuación siguiente:



La energía necesaria para que se produzca este proceso de clinkerización procede, por una parte del quemador de la zona de sinterización en el que se quema un 45% del combustible total y del aire secundario, que va al horno con el calor recuperado, después de enfriar el clínker en el enfriador.

1.11.6. Quemador horno

El quemador está situado en la zona de sinterización. Para su buen funcionamiento, es necesario optimizar el proceso de producción, reducir el consumo de combustible y las emisiones de gas de escape. También está preparado para modificar el cambio de tipo de combustible, Figuras 1.32 y 1.33.

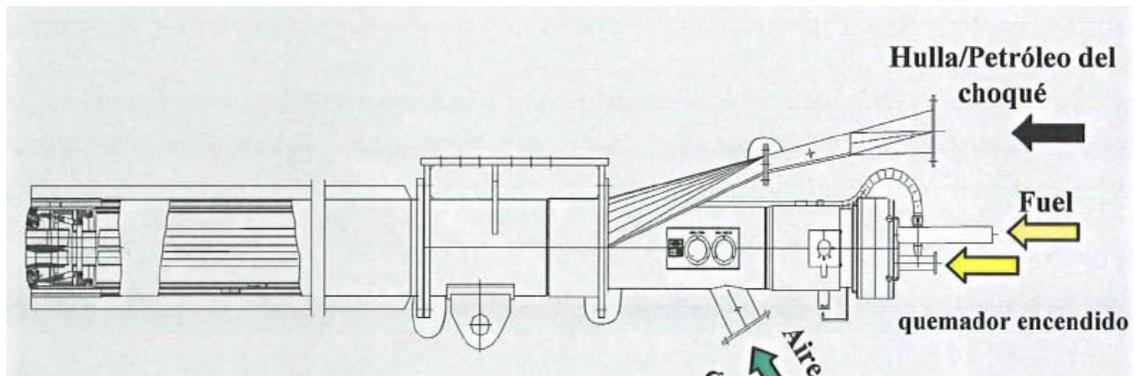


Figura 1.32. Detalle caña del quemador



Figura 1.33. Diseño del sistema de fluidificación

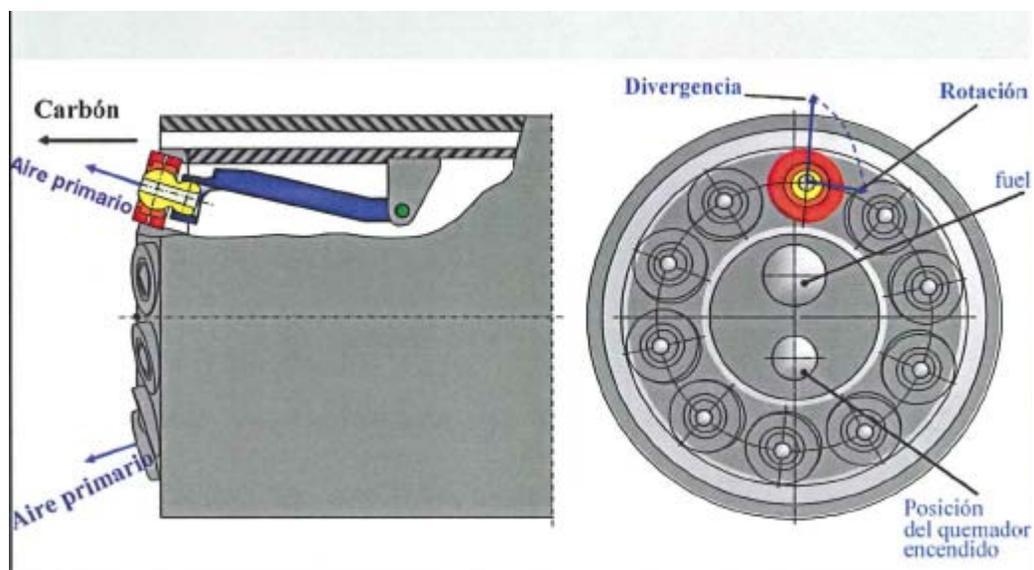


Figura 1.34. Posición de la entrada del combustible y aire primario

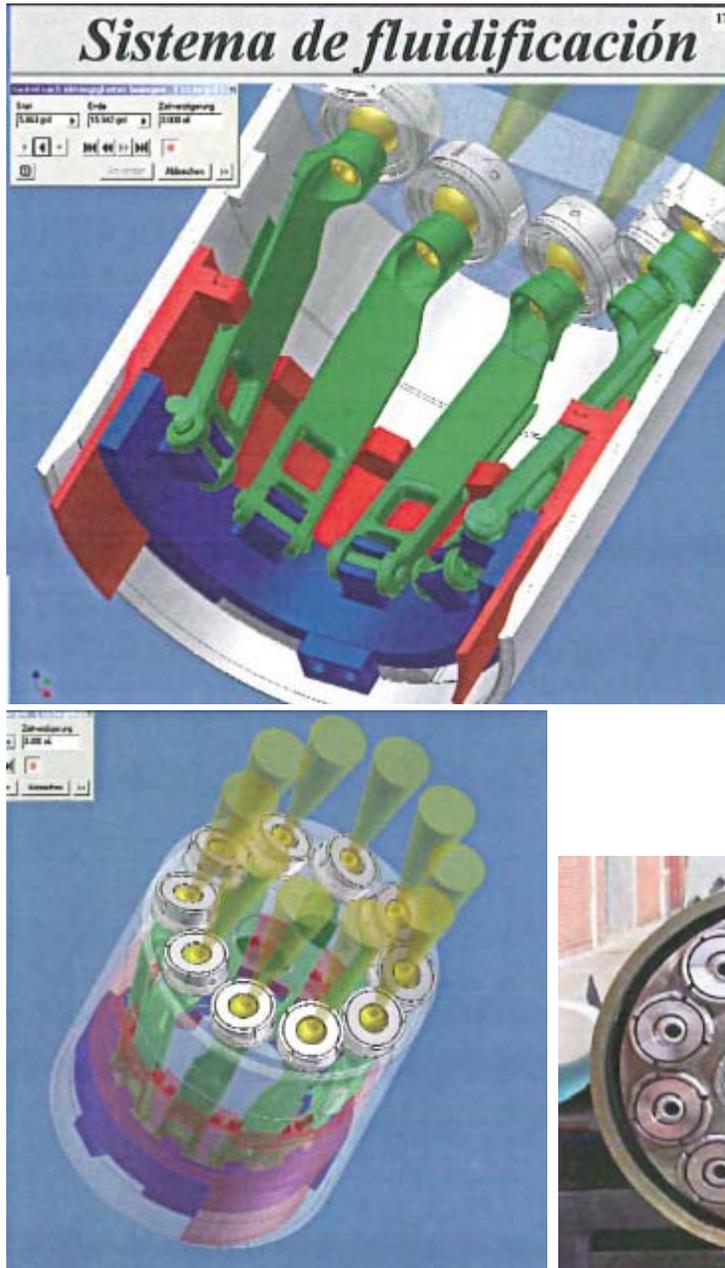


Figura 1.35. Detalles salida de la caña del quemador.

Existe una gran influencia del aire primario en la forma de la llama, Figuras 1.34 y 1.35. Al aumentar el Aire Primario, lo que se consigue es mayor compactación de la llama, aumento de la temperatura de la llama y mayor mezcla del aire primario con el combustible.

Se consigue una mezcla mejor del aire primario y de carbón estudiando la salida del mechero. Además, la variación del diámetro de salida de la boquilla del tubo, permite determinar la velocidad de inyección de la mezcla de combustible y aire primario. En general, se cumple que cuanto mayor es la velocidad de salida tanto más corta e intensa es la llama obtenida por la combustión del carbón (coque de petróleo). La velocidad de la mezcla de aire primario y polvo de carbón es función del caudal del horno y de su diámetro.

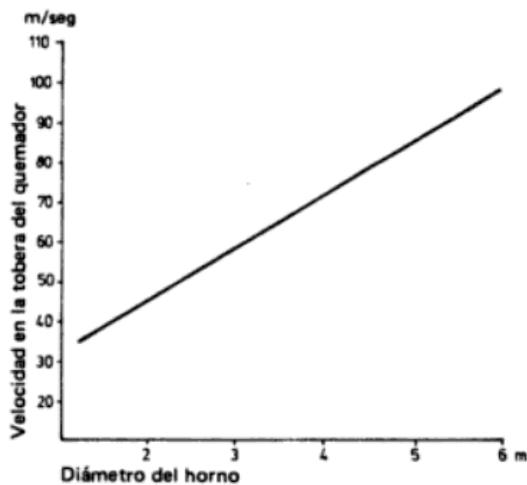


Figura 1.36. Velocidad de la tobera del quemador en función del diámetro del horno (Fuente: W. Duda, 1997).

En esta Figura 1.36, se muestran las velocidades que corresponden a la tobera del quemador. Estas velocidades son las que condicionan la forma de llama óptima y con ello crean las condiciones favorables al intercambio térmico entre la llama y el material.

Si variamos el aire primario por aumento o disminución del aire radial se obtiene una llama más corta y ancha. Si el aire primario disminuye o aumenta el aire axial se consigue una llama más delgada y larga.

El aire primario es un 15-20% del total del de combustión. El aire secundario influye en la formación de la llama, es importante estabilizar la temperatura del aire secundario

en un valor muy alto. Cuando la temperatura del aire secundario es muy alta, la llama es más compacta y corta.

El diámetro de la tobera del quemador es función de la cantidad de aire primario y de la velocidad del aire de la tobera.

Dentro del horno penetra la tobera del quemador para permitir que haya una zona de enfriamiento en su interior, para que en el clínker llegue al enfriador a no demasiada temperatura. La punta del quemador debe estar orientada hacia el eje del horno dirigiéndose hacia el material.

La calidad de la combustión se podrá juzgar por el contenido de CO y O₂ de los gases de escape del horno. La combustión debe hacerse con exceso de aire para evitar CO en el gas de escape. Para ello se utiliza el analizador de O₂ y de CO en la entrada del horno.

En el quemador principal se necesita del orden del 45% del total, para que se obtenga un clínker de buena calidad. Para controlar la buena calidad del clínker dentro del horno, se utilizan pirómetros y se controla el consumo de potencia del motor principal de accionamiento del horno.

El quemador utilizado es de la marca POLFLAME VN, Figura 1.37, las características técnicas son las que aparecen en la Tabla 1.12:

Tabla 1.12. Propiedades del quemador Polflame VN

Datos Técnicos	Valores
Capacidad térmica	232,2 GJ/h
Longitud	8100 mm
Diámetro	559 mm
Hulla o petróleo de coque	5900 kg/h
Gas natural	5900 kg/h
Aire primario	2100 – 8580 Nm ³ /h 300-445 mbar
Aire de transporte	2300 Nm ³ /h 600mbar



Figura 1.37. Vista de la caña del quemador

El combustible utilizado es polvo de carbón, para el arranque del horno se emplea fuel-oíl.

Las características del polvo de carbón (coque de petróleo) son las que figuran en la Tabla 1.13.

Tabla 1.13. Características medias del coque de petróleo

Características	Porcentajes (%)
Cenizas	0,56 %
Volátiles	10,84 %
Poder Calorífico Superior	8422 kcal/g
Humedad	6,56 %

La posición del quemador está situada en el centro y paralela al centro de la sección del horno rotativo.

1.12. Enfriador Polytrack

El enfriamiento del clínker influye sobre su estructura, composición mineralógica, molturabilidad y todo ello sobre las propiedades del cemento que se fabrique.



Figura 1.38. Parrillas del enfriador

El enfriador utilizado a la salida del horno, es del tipo POLYTRACK 6/2.0-2.0 W, Figura 1.38. Cumple varias misiones, que son las siguientes:

- Enfriamiento del clínker procedente del horno.
- Recuperación de la mayor cantidad de calor posible.
- Enfriamiento lo más rápido posible para asegurar la mejor calidad del clínker, evitando la evolución regresiva de C_3S en C_2S y Cal libre. Además de poder formarse etringita que resulta expansiva en el fraguado del cemento que se realice con ese clínker.

Para obtener una mayor recuperación de calor en un enfriador se consigue con un lecho de clínker lo más alto posible, pero sin salidas de aire irregulares a través del propio lecho. Es importante mantener la altura del lecho constante.

También es importante la distribución del aire de enfriamiento en todas las dimensiones de las parrillas del enfriador e impedir que se formen adherencias del clínker, conocidos coloquialmente como “muñecos de nieve o chandelle”.

Las alturas normales de lecho del clínker, que se utilizan están entre 0,5 m y 0,8 m.

El aire de enfriamiento aportado al enfriador, se divide después de atravesar el lecho del clínker en:

- Aire secundario, que se utiliza para quemar el combustible en la zona de sinterización del horno, se regula manteniendo una concentración de O₂ del 2%-3% a la salida del horno.
- Aire terciario, que se regula con la válvula que hay en la tubería de dicho aire a la salida del enfriador, y se envía al precalentador.
- Aire de escape del enfriador, que es el sobrante de los dos anteriores y se depura en el filtro del enfriador.

El horno rotativo trabaja con aire primario y secundario. Se denomina aire primario, el que se toma directamente del exterior, y va directamente por los conductos del quemador para unirse con el combustible.

La forma de funcionamiento sería la siguiente: el clínker cae del horno rotativo sobre la parrilla previa estática, donde su objetivo es distribuir uniformemente el clínker sobre la siguiente parrilla dinámica.

El enfriador cuenta con unos cañones de aire comprimido que se encargan de desprender las adherencias del clínker, de forma secuencial. El clínker transportado por el enfriador de parrilla cae desde el final de la parrilla, al comienzo de una

trituradora de rodillos a un nivel más bajo, cuya misión es fragmentar pedazos gruesos de clínker de cemento, Figura 1.39.

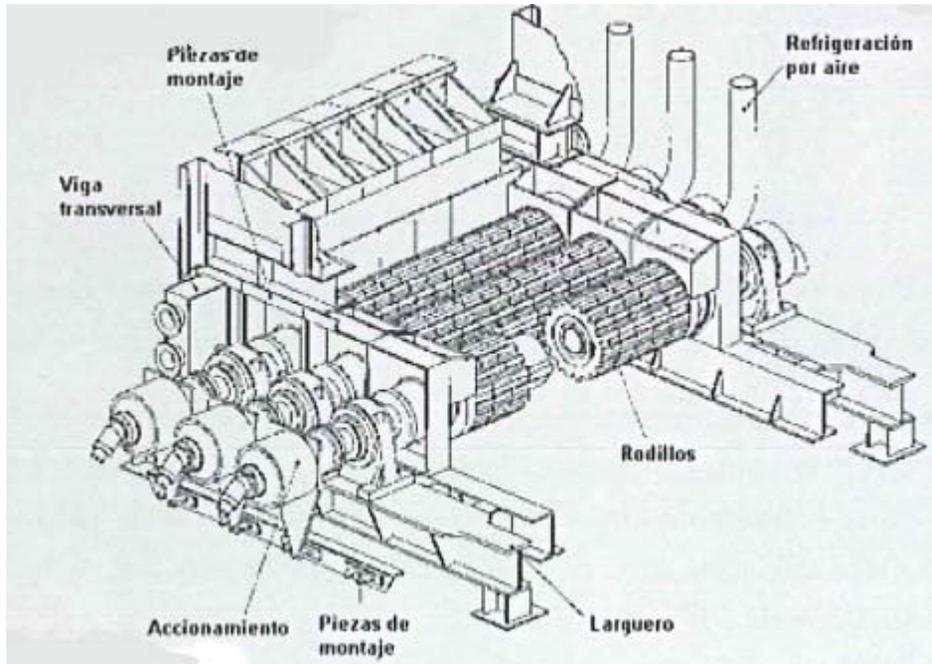


Figura 1.39. Trituradora de rodillos.

El silo que sale del enfriador es transportado mediante transportadores de placas articuladas a los silos de clínker, Figura 1.40, para su posterior fabricación de cemento.



Figura 1.40. Transportador del clínker

1.13. Transporte y almacenamiento de clínker

El clínker que se obtiene se puede repartir en silos, de capacidad 50000 t.

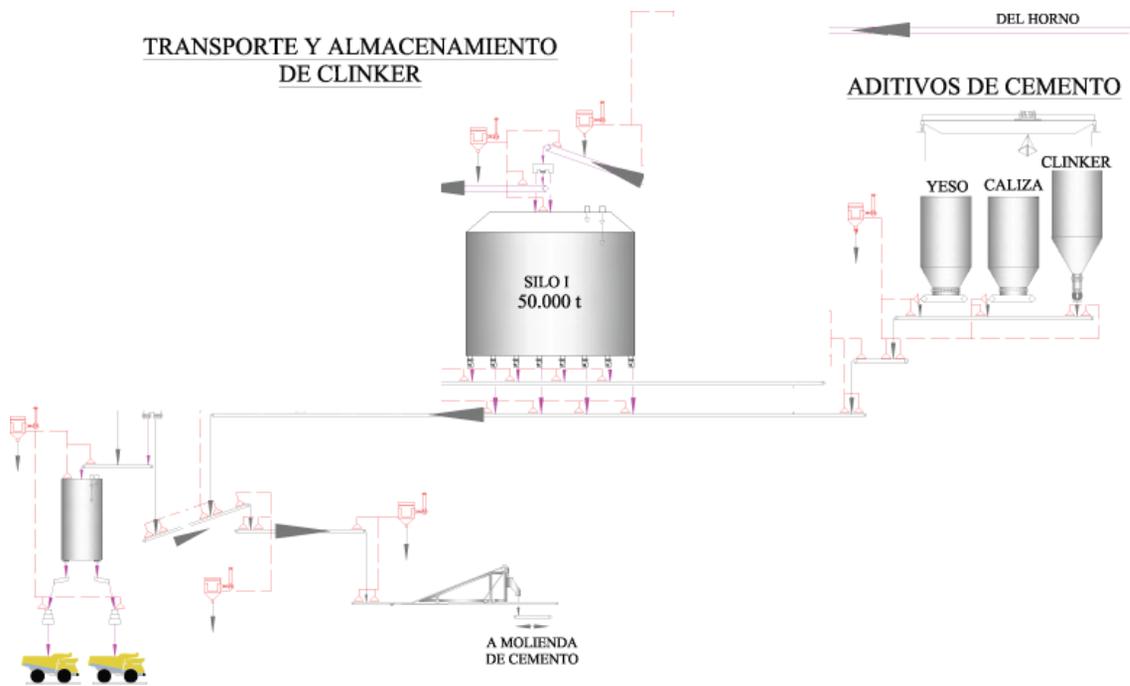


Figura 1.41. Descripción del transporte y almacenamiento del clínker.

De estos silos, el clínker se utiliza para fabricar Cemento de seis tipos:

- CEM I 52,5R
- CEM I 42,5 R
- CEM II/A-S 52,5 N
- CEM II/AV 42,5 R
- CEM II/BV 32,5 R
- ESP VI-1 32,5 N

En función del tipo de cemento se añaden aditivos para obtener las distintas clases de cemento, Figura 1.41. Los aditivos empleados con el clínker son: yeso, caliza, escoria y cenizas. Una vez realizada la adición, todo el material pasa a molienda.

1.14. Molinos de cemento

Antes de entrar en los molinos, se ajustan las proporciones de los aditivos y del clinker, para obtener los distintos tipos de cemento.

Se emplean molinos de bolas de dos cámaras, Figura 1.42, para obtener las distintas clases de cemento. Como se puede ver en el esquema:

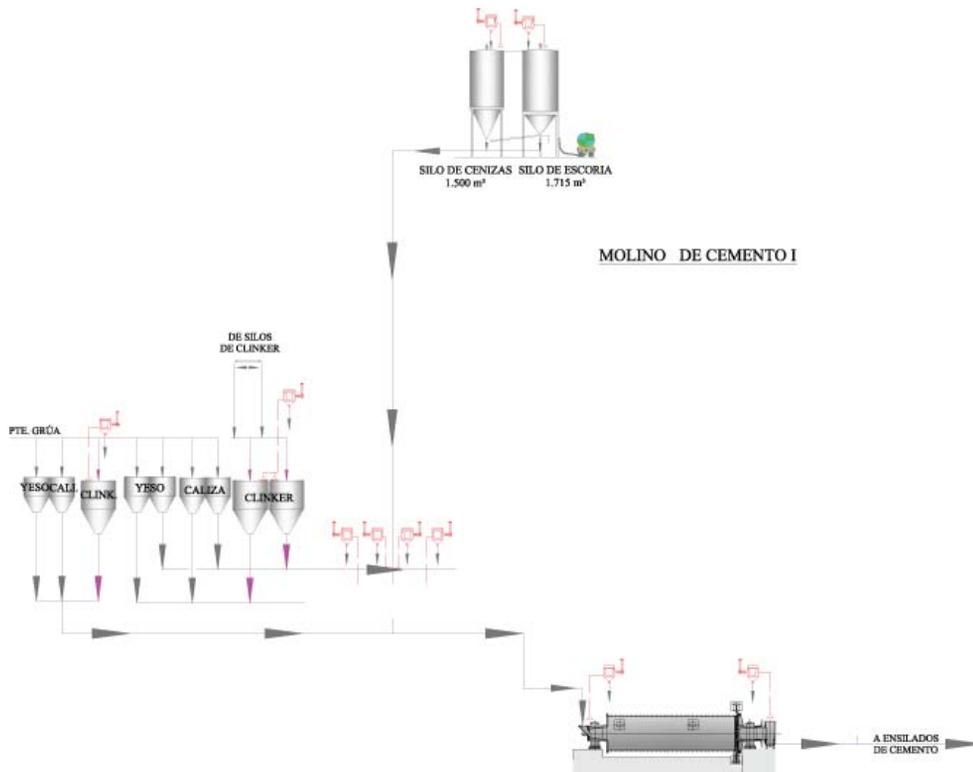


Figura 1.42. Molinos de Cemento I, II y III.

Del molino se envía al Ensilado para su posterior venta, por cubas de Ferrocarril y Camiones.

1.15. Control en la producción y en la calidad de los cementos

Los análisis químicos de materias primas, clínkeres y cementos se suelen expresar en composición de óxidos. Para obtener el análisis cuantitativo elemental de una muestra en la fábrica de cementos, se utiliza la fluorescencia de rayos γ (FRX). Se fabrica una pastilla que se mezcla con perlas de celulosa. La muestra es irradiada provocando la excitación de los elementos presentes que al relajarse emiten las líneas espectrales características de los elementos que están presentes en ella. La intensidad de estas emisiones está relacionada con la concentración elemental en la muestra.

De la composición elemental, expresada en forma de óxidos, se derivan módulos que son muy útiles para el control químico de la dosificación de materias primas, adiciones, es decir, para un mejor control de la materia prima.

1.15.1. Módulos del cemento

Existen relaciones al comparar los análisis químicos del cemento portland, con los porcentajes de cal, y con el SiO_2 , el Al_2O_3 y el Fe_2O_3 . Estos módulos son muy útiles para el control químico de las materias primas y de todas las adiciones que se añaden. Estas relaciones son:

— MÓDULO SILÍCICO

Representa la relación en peso de SiO_2 a la suma de Al_2O_3 y Fe_2O_3 , como se observa en la fórmula 2:

$$MS = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad [2]$$

— MÓDULO FUNDENTE

El módulo fundente o de alúmina caracteriza el cemento por la relación en peso de alúmina a óxido de hierro, fórmula 3.

$$MS = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad [3]$$

En general, el módulo fundente exhibe valores entre 1,5 y 2,5. El módulo fundente es decisivo para la composición de la fase líquida del clínker.

— ESTANDAR DE CAL

El estándar de cal se calcula utilizando la fórmula 4:

$$SC = \frac{100 CaO}{2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3} \quad [4]$$

Siendo CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, y SiO₂ los porcentajes en peso de cada óxido determinado con FRX.

Los límites de los módulos en la fábrica, son los que figuran en la Tabla 1.14:

Tabla 1.14. Límites de la Cal Libre y de los módulos silícico, fundente y estándar de cal.

Módulo	Límite inferior	Consigna	Límite superior
MS	2,25	2,35	2,45
MF	1,6	1,7	1,8
SC	96	98	100
Cal Libre	0 %	1,5 %	3 %

1.15.2. Cálculos de Bogue

La composición mineralógica de un clinker Portland se puede estimar indirectamente con la aproximación de Bogue (Duda et al. 2003). Esta aproximación asume que:

- La composición de los cuatro componentes principales son C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF , con las estequiometrias nominales.
- Todo el Fe_2O_3 se transforma en C_4AF estequiométrico.
- El Al_2O_3 , que queda, se transforma en C_3A .
- El CaO que queda sin reaccionar se transformará en C_3S y C_2S .

Teniendo en cuenta lo anterior, se deducen las siguientes ecuaciones, donde al porcentaje de CaO total se le ha restado la cantidad de CaO libre, obtenido, por difracción de rayos-X.

$$C_3S = 4,0710 CaO - 7,6024 SiO_2 - 6,7187 Al_2O_3 - 1,4297 Fe_2O_3$$

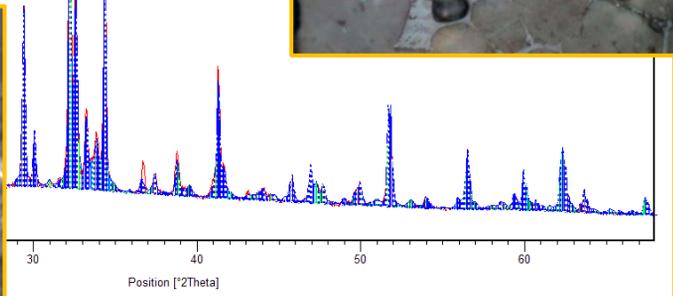
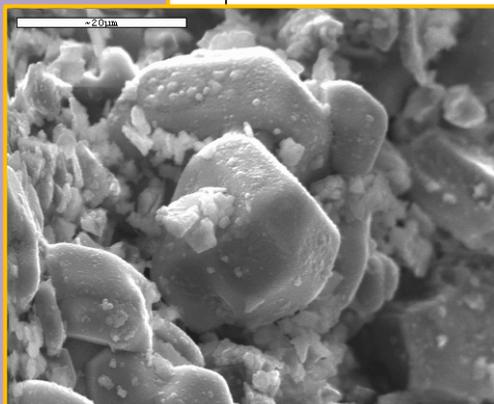
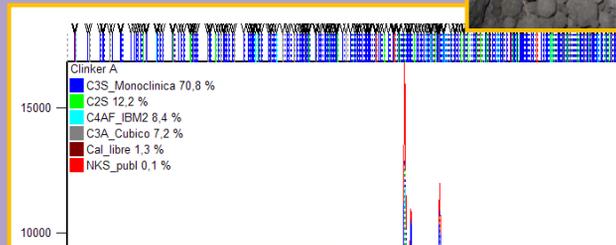
$$C_2S = -3,0710 CaO + 8,6024 SiO_2 + 5,0683 Al_2O_3 + 1,0785 Fe_2O_3 = 2,8675 SiO_2 - 0,7544 C_3S$$

$$C_3A = 2,504 Al_2O_3 - 1,6920 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,0432 Fe_2O_3$$

El contenido total de estas cuatro fases no suma el 100%, debido a que no se han tenido en cuenta los óxidos minoritarios. Otra aproximación es que todo el MgO se encuentra en forma de periclasa.

Los cálculos de Bogue se usan para conocer las fracciones de las fases principales en el control de calidad de clínkeres y cementos Portland. Sin embargo, esta metodología tiene problemas conocidos, debidos principalmente a la ausencia de equilibrio termodinámico en el horno de clinkerización y en el enfriamiento. Otra razón importante para que la composición de las fases reales sea distinta a las fases puras, son las sustituciones iónicas, que no se tienen en cuenta, en estos cálculos. El resultado de este cálculo suele subestimar la cantidad de alita, y sobrestimar la de belita y el aluminato. (Gómez de la Torre, M. A. 2003).



CAPITULO II

Metodologías empleadas y resultados experimentales

2.1. Introducción

Para realizar el control de calidad se emplean distintas técnicas, con distintos enfoques y metodologías, en las fábricas de cemento. Existen algunos estudios (Scarlett et al. 2009) aplicando Difracción de Rayos-X, para análisis cuantitativo de fases on-line, aplicado a la industria del cemento. Otros autores también han realizado análisis en este campo, aplicando el método de Rietveld al control de proceso, pudiendo obtener el análisis en menos de 5 minutos y optimizando el control de temperatura de la zona de cocción, utilizando la Alita, determinada por Rietveld (Sandra Lebreiro, Teresa Martins, Joao Pinto ,2006).

En la fábrica donde centramos este trabajo, existe un sistema de control de calidad muy avanzado, con técnicas y procesos innovadores a nivel industrial. En este capítulo se describen las técnicas empleadas y el sistema de funcionamiento para obtener una información continua, y actualizada, para registrar estos valores en una base de datos. Con todo esto, se pueden tomar las medidas necesarias para tener el proceso controlado.

Además, se han utilizado otras técnicas externas para completar el estudio, que han enriquecido y constatado teorías e hipótesis, planteadas a lo largo del estudio. Un ejemplo, ha sido la forma de cristalización de fases cómo la Alita y la Belita.

Para determinar las características finales del clínker, es muy importante conocer su composición mineralógica. La difracción de rayos-X de polvo (DRXP) combinada con el método de Rietveld es la herramienta más adecuada para obtener el análisis cuantitativo de fases del clínker (Gómez de la Torre, M. A. 2003).

En la industria cementera se han efectuado durante los últimos años estudios utilizando este método combinado con difracción de rayos-X (Gómez de la Torre, M. A. et al. 2005), y así, poder determinar cuantitativamente las fases de clínker (Paul 2003). También se han realizado estudios comparativos de análisis de fases por Rietveld, usando neutrones, sincrotrón y rayos-X de laboratorio (Peterson et al. 2006).

Para realizar el análisis cuantitativo usando difracción de rayos-X y la metodología de Rietveld, es necesario conocer las estructuras cristalinas de todas las fases presentes en el material analizado, antes de comenzar el refinamiento.

Distintos autores han realizado análisis cuantitativo de las fases presentes en clínker y cemento, por el método de Rietveld de patrones de difracción de Rayos X en polvo (Elisa V. Pannunzio-Miner et al, 2003). Para llevar a cabo la elección de los modelos más adecuados del clínker en este estudio, se han analizado numerosas fichas de las fases cristalográficas, realizadas por distintos autores y la mayoría de ellas contenidas en la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Data).

2.2. Técnicas y equipos empleados en la fábrica para caracterización

Dentro del estudio de calidad se hace un estudio por distintas técnicas. Para llevar a cabo el estudio y selección de las fases descritas anteriormente, se han empleado unos equipos específicos en el laboratorio, como son un Difractómetro (DRX) y un Equipo de Fluorescencia de rayos X (FRX).

En el laboratorio está instalado un equipo denominado POLAB AMT, Figura 2.1, que ilustra el concepto de que todos los equipos estén dentro de una única cabina, y que fue instalado e implementado en el año 2003.

En nuestro caso, tenemos un Difractómetro y un equipo de Fluorescencia.



Figura 2.1. POLAB AMT

En este equipo se concentran y procesan de forma automática las muestras de clínker, mediante un sistema de transporte y un robot que, prepara la muestra. Para ello, primero se muele, se homogeniza, y se prensa para fabricar una pastilla, que servirá para analizarla en los dos equipos, por fluorescencia y difracción.

2.2.1. Difractómetro de Rayos X

Los análisis por Difracción de Rayos X (DRX), se efectuaron con un Difractómetro de la casa Panalytical modelo CUBIX PRO AMT-ME/A sin monocromador y radiación de Cu, Figuras 2.2 y 2.3. La identificación se realiza con ayuda de un Software Analítico.

Es un equipo cuantitativo, utilizado frecuentemente en las fábricas. Tiene un detector X'celerator, quiere decir que lee 128 elementos simultáneamente, a varios ángulos ($\approx 2,5^\circ$) y para cada elemento actúa y se ajusta de forma independiente.

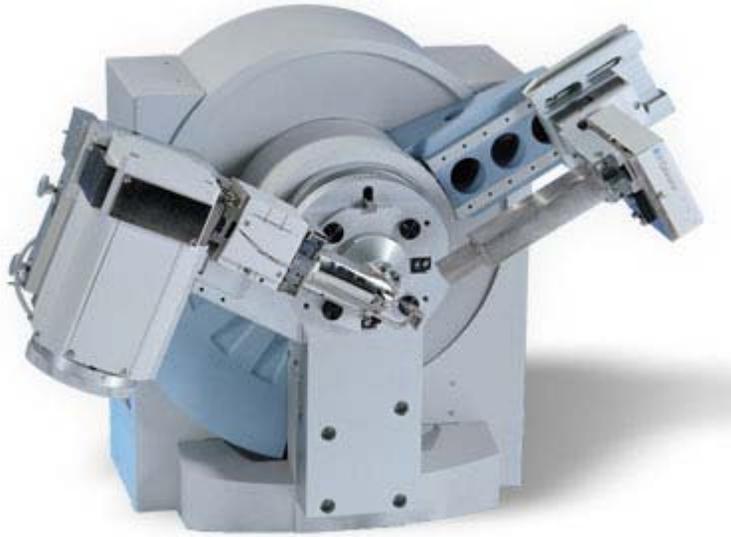


Figura 2.2. Difractómetro

La rendija de divergencia es automática.

Se trata de un equipo con una configuración Theta–Theta, la muestra no se mueve, se mueven simultáneamente el tubo y el detector.

Óptica primaria:

- Tubo
- Filtro de Ni. Elimina parcialmente la radiación K_{β} y una pequeña fracción de fluorescencia.
- Rendija Soller de 0,04 radianes. La misión que tiene esta rendija es forzar la paralelización del haz, cortando la anchura del mismo. Se consiguen así picos más estrechos, más limpios, sin asimetría.
- Rendija de divergencia programable (PDS), tiene dos láminas, una hacia arriba y otra hacia abajo. Así se consigue controlar la anchura del haz.
- Mascara. Se utiliza de 15mm, si fuera mayor se puede llegar a tocar la parte metálica. Cuanto más pequeña se coloque implica más tiempo de medida,

pero se tendrá mejor fondo y se elimina el scattering difuso. En nuestro estudio utilizamos una máscara de 15mm.

- Rendija antiscattering. Utilizamos una rendija de 1 mm.

Óptica secundaria

- Soporte antiscatter
- Rendija Soller, idéntica a la anterior de 0,04
- El filtro de Ni
- Detector



Figura 2.3. Difractómetro, entrada pastilla.

2.2.2. Fluorescencia de Rayos X

Los análisis realizados por Fluorescencia (XRF), se realizan con un equipo de la casa Philips, modelo MagiX, fabricado en junio de 2003, Figura 2.4.



Figura 2.4. Equipo de Fluorescencia de Rayos-X.

2.2.3. Ajuste del equipo

Para realizar un ajuste periódico de estos dos equipos se hacen las correspondientes comprobaciones y calibraciones mediante “monitores”, tanto para fluorescencia, como para difracción de rayos X.

Para XRF, hay dos monitores, que se comprueban diariamente. Con ellos lo que se controla es el estado del tubo del equipo. Con dichos monitores se va variando la pendiente de la recta de calibrado y el origen de coordenadas. Se ajusta la pendiente y el origen de coordenadas. Se analizan unos elementos: Sr, Fe, Mn, Ti, Ca, K, Cl, Cl1, S6, S, S2, P, Si, Al, Mg, Na. Se observa el número de cuentas que proporcionan y se

comparan con las iniciales y con las del día anterior, se considera la diferencia y la desviación, así se observa la contribución del desgaste del tubo.

Con Fluorescencia de rayos γ , se analiza el clínker, harina y cemento.

Por Difracción de Rayos-X se comprueba la cal libre, para ello se realiza un ensayo en el laboratorio de la fábrica, por vía química e indica si está bien ajustado. Además se tiene un monitor de silicio que nos da un ángulo y una intensidad (2θ) y esto se introduce para ajustar el equipo. Sólo se ajusta la cal libre.

2.3. Sistema de toma de muestras automático

Existe un sistema automático de toma de muestras, consiste en un circuito neumático, distribuido por distintos puntos de la fábrica. Se observa el esquema de la Figura 2.5.

Las muestras que se toman son:

- Molino de crudo
- Entrada al horno
- Clínker del horno
- Molino de carbón
- Molinos cemento

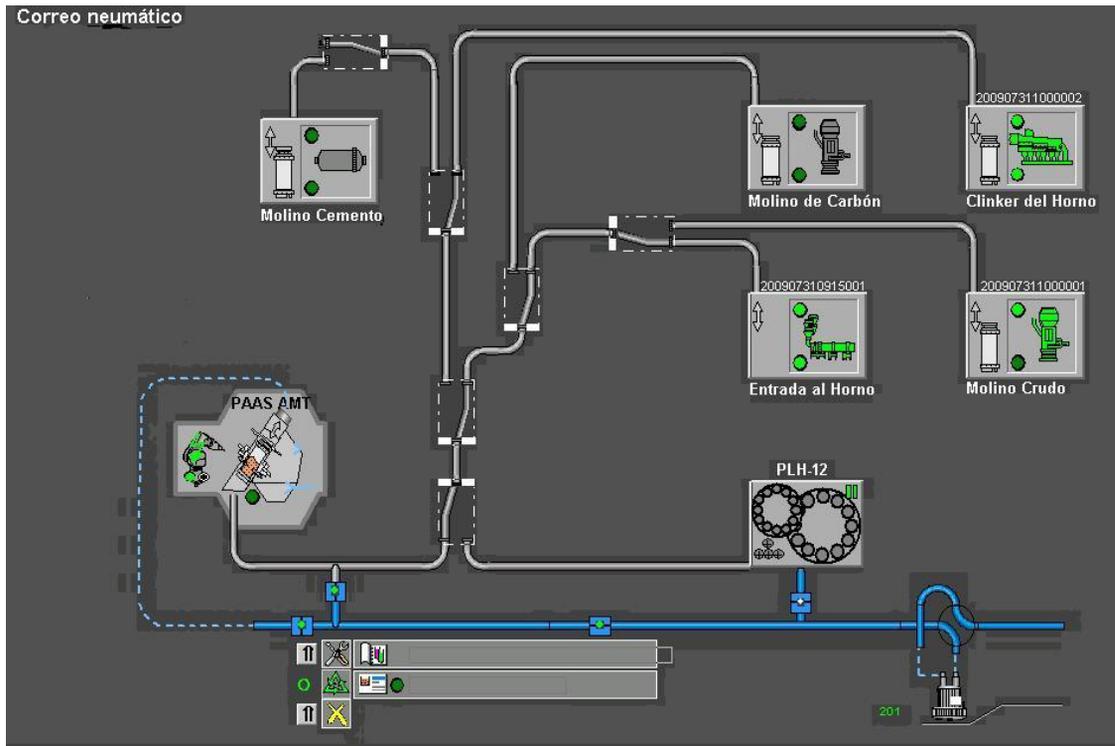


Figura 2.5. Red toma de muestras.

Existen tres maneras de obtener la muestra.

Primera forma: Esta se utiliza en el molino de crudo (antes de entrar en el silo) y en la entrada al horno (antes de entrada a la torre). Consiste en un sistema que durante 30 minutos toma muestras, para ello abre una compuerta durante dos segundos y la cierra durante un minuto, todo este material lo lleva a una tolva que se homogeniza para introducirlo en un cartucho, y enviarlo directamente al laboratorio, Figura 2.8.

Segunda forma: Se utiliza para los molinos de cemento y molino de carbón, Figura 2.7. Consiste en un tornillo sin-fin y toma una muestra durante un minuto. Alrededor de 150g. Todo esto va a una tolva y el proceso es igual que el anterior.

Tercera forma. Se utiliza para el clínker cuando sale del horno, Figura 2.6. Utiliza un sistema con una cuchara, que automáticamente va cogiendo muestras durante 10 segundos/hora y las va introduciendo en una machacadora de mandíbulas, y posteriormente se introduce en un silo para homogeneizarlo e introducir la muestra en

un cartucho (aproximadamente 300 g) y mandarlo directamente al laboratorio, para ser analizado.

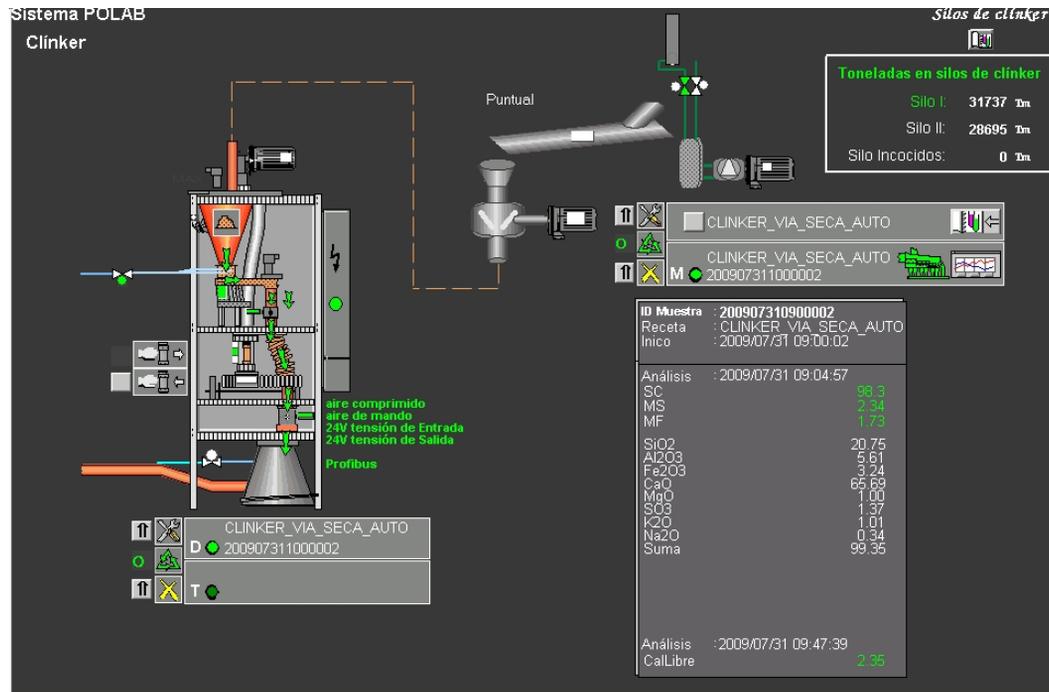


Figura 2.6. Toma de muestras del clinker.



Figura 2.7. Circuito neumático de toma de muestras del carbón.



Figura 2.8. Cartucho de toma de muestras

Cuando llega al laboratorio, entra al POLAB directamente, Figura 2.9, para comenzar el proceso, que consiste en una molienda y fabricación de pastillas.



Figura 2.9. Entrada cartucho con materia prima al robot

Todas estas muestra automáticas se toman cada hora, excepto el molino de crudo que es cada 30 minutos.

2.3.1. Cálculo del Peso Litro

El Peso Litro (PL) es la masa volumétrica aparente del clínker (Labahn, O. 1985), considerado en la historia de la fábrica como factor importante en la selección de un buen clínker. Se ha considerado como un parámetro de calidad importante y también se ha tenido en cuenta en este estudio.

Para calcular el PL, se toma una muestra del clinker, se tamiza y se separa la fracción comprendida entre 5mm-10mm. Se echa en un recipiente de un litro, cuando está lleno se pesa la cantidad de clinker que tenemos, y obtenemos el valor del Peso Litro.

% PL > 1380 g/l → Bueno

% PL < 1100 g/l → Crudo

1100 < % PL < 1380 g/l → Normal

2.4. Otras técnicas de caracterización del clinker.

Para completar el estudio de caracterización del clinker de la fábrica, se utilizan técnicas externas para poder conocer mejor las características del material estudiado. Se han realizado ensayos en el laboratorio del Instituto Eduardo Torroja perteneciente a la Agencia Estatal del Consejo Superior de Investigaciones Científicas: IETcc-CSIC. Se han realizado los ensayos de microscopía óptica (MOP), microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por Energías Dispersivas de Rayos X (EDX), además del cálculo de la superficie específica (BET) mediante isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno, y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). En los siguientes apartados se describen las técnicas utilizadas.

2.4.1. Microscopía óptica

El equipo utilizado para estudiar las muestras por el Microscopio Óptico es de la casa Nikon Japan modelo TV Leus C-0,45x, Figura 2.10.

Un microscopio óptico es un microscopio basado en lentes ópticas.



Figura 2.10. Microscopio óptico.

El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra.

Se hacen fotos a través de un microscopio. Se utiliza una cámara montada por encima del ocular del microscopio. La cámara suele carecer de objetivo, ya que el microscopio actúa como tal. Para el tratamiento de las imágenes se realizó mediante el programa KAPPA.

2.4.2. Microscopio electrónico de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM), Figura 2.11, es un método de alta resolución de las superficies de las imágenes. Utiliza electrones para la proyección de la imagen. Tiene una serie de ventajas con respecto al óptico, como es mayor aumento y una mayor profundidad de campo hasta 100 veces más. Se pueden obtener información de análisis químicos cuantitativos y cualitativos.

Los electrones se producen por una fuente de emisión térmica. La energía de los electrones incidentes puede variar desde 100 eV hasta 30 keV, en función del experimento. Los electrones se concentran en un rayo que incide en la muestra, de ahí se emiten unos electrones. Las señales que mayor información proporcionan al SEM son los electrones secundarios, electrones backscattered, y Rayos-X. Los de alta energía se denominan electrones retrodispersados (Backscattered), son los e^- producidos por la colisión elástica del haz incidente de electrones con el haz de e^- de un átomo de la muestra.

Los electrones de baja energía son los secundarios, se producen por un e⁻ incidente que pasa cerca de un átomo en la muestra, lo suficientemente cerca como para impartir parte de su energía a un electrón de energía más baja (capa K).



Figura 2.11. Microscopio Electrónico de Barrido.

El equipo utilizado es un JEOL, modelo JSM-5400 scanning microscope.

La técnica está basada en usar electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. Se deben preparar las muestras y es necesario que sean conductoras.

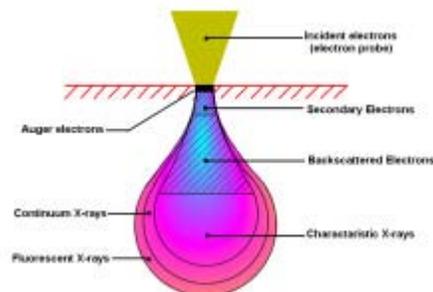


Figura 2.12. Esquema del comportamiento de los electrones incidentes

Las señales que mayor información proporcionan al SEM son los electrones secundarios, electrones backscattered (retrodispersados), y Rayos-X, Figura 2.12.

Los electrones secundarios se emiten de los átomos que ocupan la parte superficial y se determina fácilmente la morfología de la superficie de la imagen.

Backscattered (retrodispersados) son los electrones del haz de electrones que se “refleja” de los átomos en el sólido. La imagen muestra la distribución química de las diferentes fases en la muestra.

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

2.4.3. Determinación de la superficie específica mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 . (BET)

El equipo realizado para el análisis, es un Micromeritics, modelo ASAP 2010, Figura 2.13.

La superficie específica se puede medir mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Esto posee la ventaja de que permite medir la superficie de las estructuras finas y la textura interior de las partículas. Se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En nuestro caso se utiliza el gas analítico que se utiliza es el nitrógeno, ya que tiene un tamaño molecular bien determinado, es inerte, es fácil de obtener con una elevada pureza y tiene un coste razonable.

La muestra desmasificada mediante alto vacío, se sumerge, dentro del tubo de ensayo, en un baño de enfriado de nitrógeno líquido a $-195^{\circ}C$. En esta etapa, la muestra está preparada para atraer moléculas de gas cuando éstas puedan entrar en el tubo de ensayo.

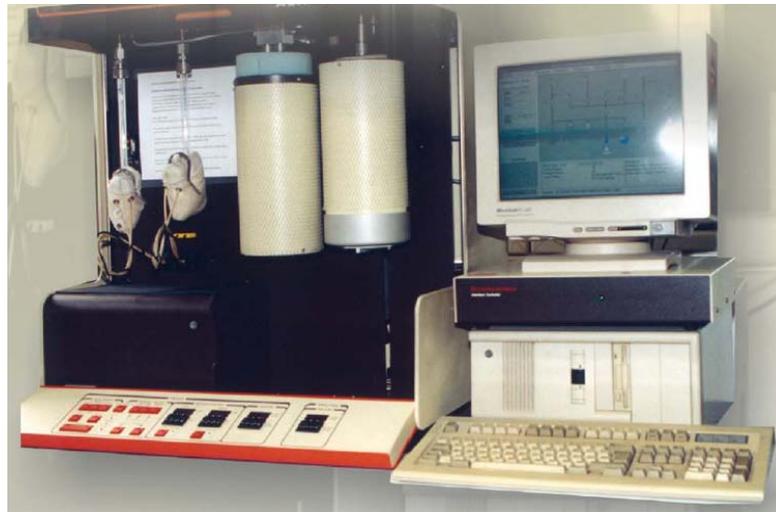


Figura 2.13. BET (Superficie específica)

Entonces se registran la cantidad de gas adsorbido y la presión de la muestra resultante. Con estos datos se realizan los cálculos que permiten obtener la superficie. Un método de cálculo ampliamente aceptado es el BET (Brunauer S., Emmett P. H. y

Teller E., 1938). Aunque la teoría es compleja, las mediciones de BET son relativamente sencillas, con un amplio campo de aplicación y con unos resultados altamente reproducibles.

La técnica BET permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución del tamaño de los poros mediante la utilización del nitrógeno como gas adsorbente.

2.4.4. Espectrometría por Difracción de Rayos Láser

La Granulometría de difracción por Rayos Láser se utiliza habitualmente para determinar la distribución de tamaño de partícula de un material. El equipo empleado en esta investigación fue un analizador granulométrico COULTER LS 130, Figura 2.15, con un rango de medida entre 0,1 y 900,0 μm . La muestra pulverulenta se sitúa en una suspensión de alcohol isopropílico, en el caso del clínker y el cemento Portland para eliminar las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas entre las partículas.



Figura 2.15. Analizador granulométrico

2.4.5. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Puesto que para la caracterización de sólidos amorfos, la difracción de rayos X resulta insuficiente como técnica de caracterización estructural, se complementó el estudio de los materiales con técnicas espectroscópicas.

La espectroscopia de infrarrojo proporciona información sobre las vibraciones de los enlaces químicos del material. El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo (4.300 cm^{-1} - 10 cm^{-1}), que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

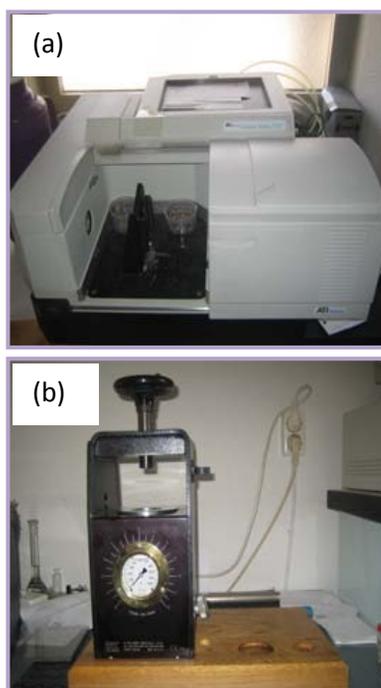


Figura 2.16. (a) Espectrómetro de radiación Infrarroja (b) Prensa para preparar el comprimido de KBr

El espectrómetro empleado fue un ATI MATTSON GENESIS, Figura 2.16. (a). Las muestras sólidas se prepararon por el método del comprimido de KBr, Figura 2.16 (b).

En la preparación de las pastillas se utilizó aproximadamente 1,0 mg de muestra problema y 300 mg de KBr. El rango de frecuencias cubierto fue desde entre 4000 a 400 cm^{-1} ; se adquirió con 64 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

2.5. El método Rietveld

La Difracción de Rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. En el caso de los difractogramas de polvo cristalino, el método Rietveld ha supuesto un gran avance en la extracción de la información contenida en los difractogramas. Este método fue concebido por el Dr. Hugo Rietveld, en Holanda, en el Reactor Center Netherland, entre 1964 y 1965, para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones de polvo (Rietveld 1969).

Este método ha sido ampliado para tratar un gran número de problemas con datos de difracción de rayos X de laboratorio como:

- a. Refinamiento de estructuras cristalinas. El refinamiento se dirige a minimizar la diferencia entre un difractograma calculado y el difractograma experimental. Este método emplea todo el difractograma de polvo, para solventar el problema del solapamiento de picos y poder extraer la máxima información del difractograma.
- b. Análisis cuantitativo de fases cristalinas y de la cantidad total de fase amorfa.
- c. Resolución de estructuras cristalinas *ab initio* (sin conocimiento estructural previo).
- d. Estimación del tamaño y forma de los cristalitos.
- e. Estudio de tensiones estrés residual.

Estas aplicaciones se han ampliado al rango de temperaturas y otras condiciones (por ejemplo, presión, atmósferas...) en las que pueden obtenerse difractogramas de polvo. (Esteve 2006).

Con los avances informáticos se ha podido resolver matemáticamente el uso de difractogramas completos incluyendo el fondo (Taylor et al. 1991). Para resolverlo se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase, propuesto por Rietveld (1969) y basado en esta metodología.

Existen muchos programas que desarrollan este método, en este estudio se usa el X'PertHighScore Plus, que está suministrado por Panalytical, al utilizar el Difractómetro de esta compañía. Se debe suministrar al programa la información estructural de la muestra y las condiciones del experimento se dirige a minimizar la diferencia entre un difractograma calculado y el difractograma experimental, para ello utiliza todo el difractograma de polvo y permite extraer la máxima información del difractograma.

El método consiste en ajustar al difractograma experimental, el calculado y la línea base. Cada punto (2θ) es un dato observado. Durante el refinamiento, se refinan en un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales hasta que el difractograma calculado, basándose en el modelo estructural, consiga el mejor ajuste.

El uso de los datos de difracción de rayos-X de polvo para refinamientos por el método de Rietveld ha experimentado un gran auge debido al desarrollo de las funciones que describen los picos de difracción de polvo. La forma de los picos que se observa en datos de difracción de neutrones (longitud de onda constante) es Gaussiana. En cambio, la forma de los picos de DRXP es más complicada aunque se describen bien con una función pseudo-Voigt, que es la suma de una Gaussiana y una Lorentziana en proporciones ajustables.

Una limitación del método de Rietveld para el análisis cuantitativo es que se deben conocer las estructuras cristalinas de todas las fases presentes antes de comenzar el refinamiento.

Los métodos de análisis cuantitativo basado en difracción de Rayos X pueden clasificarse en dos grupos, uno si emplean picos seleccionados para el estudio y, los métodos que utilizan todo el difractograma, en éste último se encuentra el método de Rietveld. En este caso se considera el difractograma total como la suma de los

patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Para ello es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado, el parámetro a minimizar en el método de Rietveld, ecuación 5, es:

$$R = \sum W_i |Y_i(0) - Y_i(c)|^2 \quad [5]$$

Donde $Y_i(0)$ e $Y_i(c)$ son las intensidades observadas y calculadas respectivamente en el punto i -ésimo del conjunto de datos, y w_i es el peso asignado a ese dato.

Para obtener las intensidades calculadas es necesario disponer de dos conjuntos de datos. Por un lado se necesitan los parámetros inherentes a cada una de las fases presentes en la muestra que permiten calcular las intensidades de las diferentes reflexiones:

- Parámetros de red
- Grupo espacial, g.e.
- Posiciones atómicas
- Coeficientes de agitación térmica
- Factores de ocupación

Este conjunto de parámetros, sin incluir los valores de la celda unidad y el g.e., se suelen englobar bajo un conjunto denominado parámetros atómicos.

Por otro lado, hay un grupo de parámetros que afectan a todo el difractograma y que permiten distribuir las intensidades de las reflexiones en cada uno de los puntos del difractograma, donde afectan. Este conjunto de variables denominadas parámetros globales son (Gómez de la Torre, M. A. 2003):

- Factor de escala del difractograma
- Parámetros que permiten describir el fondo
- Desplazamiento del cero

- Parámetros que describen la forma de los picos.
- Factores de escala de cada fase para mezclas de compuestos cristalinos.
- Coeficientes que corrigen los efectos de orientación preferente.
- Parámetros que corrigen la absorción (para geometría Debe-Scherrer) y absorción en superficies rugosas (para geometría Bragg-Brentano).
- Valores de la celda unidad.

Conviene destacar que en una muestra multifásica se asigna un conjunto de parámetros globales a cada fase, es decir, cada fase tiene sus parámetros de forma de picos, sus parámetros de red o, corrección de orientación preferente, entre otros.

El difractograma de una fase pura, α , la intensidad de cada punto i se determina sumando la contribución de la línea de fondo y de todas las reflexiones de Bragg vecinas.

$$Y_i(c) = S_\alpha \sum m_{(hkl)} |F_{(hkl)\alpha}|^2 G(\Delta \theta_{i,(hkl)\alpha}) Lp(2\theta_i) P_{(hkl)\alpha} + Y_b(c) \quad [6]$$

Donde S_α es el factor de escala de la fase α ; $m_{(hkl)}$ es la multiplicidad de la reflexión hkl; $F_{(hkl)\alpha}$ es el factor de estructura para la reflexión hkl; $G(\Delta \theta_{i,(hkl)\alpha})$ es la función de la forma de picos; $Lp(2\theta_i)$ contiene los factores de corrección de Lorentz y polarización; $P_{(hkl)\alpha}$ se usa si es necesario, es la función para la orientación preferente de la reflexión de Bragg, el factor de corrección de la absorción (que depende de la geometría del difractómetro) y de extinción e $Y_b(c)$ es la línea de fondo.

La ecuación 6, para una muestra de n fases, como en nuestro caso, se expresa:

$$Y_i(c) = \sum_n S_\alpha \sum_{(hkl)} m_{(hkl)} |F_{(hkl)\alpha}|^2 G(\Delta \theta_{i,(hkl)n}) Lp(2\theta_i) P_{(hkl)n} + Y_b(c) \quad [7]$$

En el apartado 2.7, se describe la forma de calcular las fases utilizando el método Rietveld y el programa informático X'PertHighScore Plus.

La aplicación del análisis del método de Rietveld al análisis cuantitativo de fases presenta muchas ventajas respecto a los métodos tradicionales, los cuales utilizan un pequeño conjunto de áreas integradas pre-seleccionadas. Las principales ventajas son (Roderick, J. H. 1993):

- ✓ Se trabaja con todas las reflexiones del difractograma
- ✓ El fondo está mejor definido al fijar una función continua para todo el difractograma.
- ✓ Se minimizan los efectos de orientación preferente y de extinción al considerar todos los tipos de reflexiones. Además todas estas variables se pueden refinar en el proceso de ajuste como parte del mismo análisis.
- ✓ Se pueden refinar los parámetros de la estructura cristalina y los de la forma de pico ajustándose detalles físicos y químicos de cada fase.

Existen en la actualidad un gran número de programas informáticos que, basados en el método de Rietveld, realizan refinamientos de estructuras cristalinas y análisis cuantitativo de muestras multifásicas a partir de datos de difracción de polvo.

2.6. Justificación de las fases utilizadas en el clínker estudiado

La producción del clínker de cemento Portland es el resultado de un proceso de calentamiento de minerales como la arcilla y piedra caliza (CaCO_3) a 1450°C . Según va avanzando el calentamiento, se van produciendo una serie de transformaciones:

- Desde 70°C a 110°C se evapora el agua libre de las materias primas.
- Desde 400°C a 600°C , se descompone la arcilla en sus componentes de tipo óxido, principalmente SiO_2 y Al_2O_3 .
- En el siguiente paso, desde 600°C a 1000°C , la caliza reacciona con el dióxido de silicio para formar silicato dicálcico o belita (Ca_2SiO_4), mientras el exceso de CaCO_3 se descompone en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2).

Esas reacciones, en conjunto con la quema de combustible para calentar la mezcla, son el principal responsable de la emisión de dióxido de carbono (CO₂) durante la fabricación de cemento.

- Por último, desde 1100°C hasta 1450°C, se produce la fusión parcial, y la Belita reacciona con el óxido de calcio para formar silicato tricálcico o Alita (Ca₃SiO₅).

La composición final típica de un clínker de cemento Portland, se caracteriza por ser una mayoría de los óxidos más abundantes: CaO y SiO₂, que son los principales componentes de las fases predominantes, Alita y Belita. Otros óxidos están presentes en pequeñas cantidades, pero no son insignificantes, y se corresponde a las fases minerales como el aluminato tricálcico (C₃A), y ferrita (C₂A_xF_{1-x} con 0<x<0,7)

El clínker Portland está constituido por cuatro fases mayoritarias denominadas:

- ✓ Alita
- ✓ Belita
- ✓ Aluminato
- ✓ Ferritoaluminato cálcico

También existen otras fases minoritarias, como sulfatos alcalinos, óxidos de Calcio y de Magnesio.

La composición química de un clínker Portland típico es de 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ y de 3% de otros componentes.

En el caso del clínker estudiado en este trabajo, utilizando 1083 análisis por fluorescencia, la media de la composición química se refleja en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Media de la composición química del clínker de fábrica

Óxidos	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Resto componentes
Porcentajes(%)	65,35	20,83	5,56	3,25	5

La composición mineralógica típica de un clínker puede ser, 60% Alita, 20% de Belita, 6% de Aluminato, 12% de Ferritoaluminato cálcico y 2% de componentes minoritarios. Para el clínker estudiado se han utilizado 1083 difractogramas, obteniendo una media en porcentaje de fases, que aparecen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Porcentajes medios del clínker de fábrica

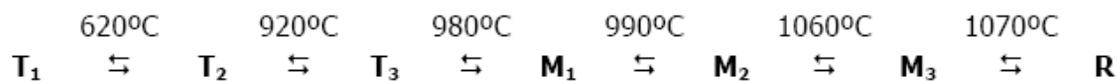
Óxidos	Alita	Belita	Aluminato	Ferritoalum inato cálcico	Cal libre
Porcentajes (%)	70,03	7	8,44	7,85	0,68

2.6.1. Fases principales

- Alita

La Alita C_3A o silicato tricálcico, (Ca_3SiO_5) , es el compuesto mayoritario del clínker Portland, siendo el que tiene mayor porcentaje en peso.

El compuesto estequiométrico tiene 7 formas polimórfos, siendo estable a temperatura ambiente la fase triclínica (T_1). En función de la Temperatura se dan una serie de transformaciones polimórficas, como se puede ver en el siguiente esquema:



Siendo T la forma Triclínica, M la forma monoclínica y R la forma romboédrica. Las estructuras conocidas son todas muy similares en relación con la posición de los iones Ca^{2+} y O^{2-} , pero son diferentes en cuanto a la orientación relativa de los tetraedros de SiO_4^{4-} , que pueden llegar a mostrar varios grados de desorden.

En la Tabla 2.3, se dan varios datos cristalográficos publicados de los distintos polimorfos de C_3S .

Tabla 2.3. Datos cristalográficos de los polimorfos de la Alita.

Polimorfo	Grupo espacial	Z	Parámetros de la celda unidad						V / Å ³	Ref. bibl.
			a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °		
T₁	$P\bar{1}$	18	11.670	14.240	13.720	105.5	94.3	90.0	2190.3	(b)
M₃	Cm	36	33.083	7.027	18.499	90.0	94.1	90.0	4289.4	(c)
M₁^(a)	Pc	-	27.874	7.059	12.258	90.0	116.03	90.0	2167.0	(d)
R	R3m	9	7.135	7.135	25.586	90.0	90.0	120.0	1128.0	(e)

(a) No se dispone de parámetros atómicos de este polimorfo; (b) Golovastikov *y col.*, 1975; (c) Nishi *y col.*, 1985; (d) De Noirfontaine *y col.*, 2003; (e) Nishi y Takeuchi, 1984.

La Alita en los clínkeres industriales puede contener de un 3% a un 4% de sustituyentes, Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Na⁺, K⁺, etc. El contenido de iones extraños en la Alita influye en la estabilidad de los polimorfos de alta temperatura (Gómez de la Torre, M. A. 2003).

En el caso de nuestro clínker, después de un estudio exhaustivo, de los distintos polimorfos, se elige Alita monoclinica de labase de datos ICSD con código 64759.

Se estudian todos los picos del difractograma y se observa que la forma que mejor se ajusta a nuestra muestra es la Alita Monoclinica M₃. Los parámetros más significativos son:

- Parámetros de celda, Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Parámetros de la celda de la Alita Monoclinica M₃.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
33.083 (8)	7.027(2)	18.499(4)	90	94.12(2)	90

- Grupo espacial: Cm

La Figura 2.17, es un difractograma observado de nuestro clínker. Se observan los picos en una posición de 29° a 40°.

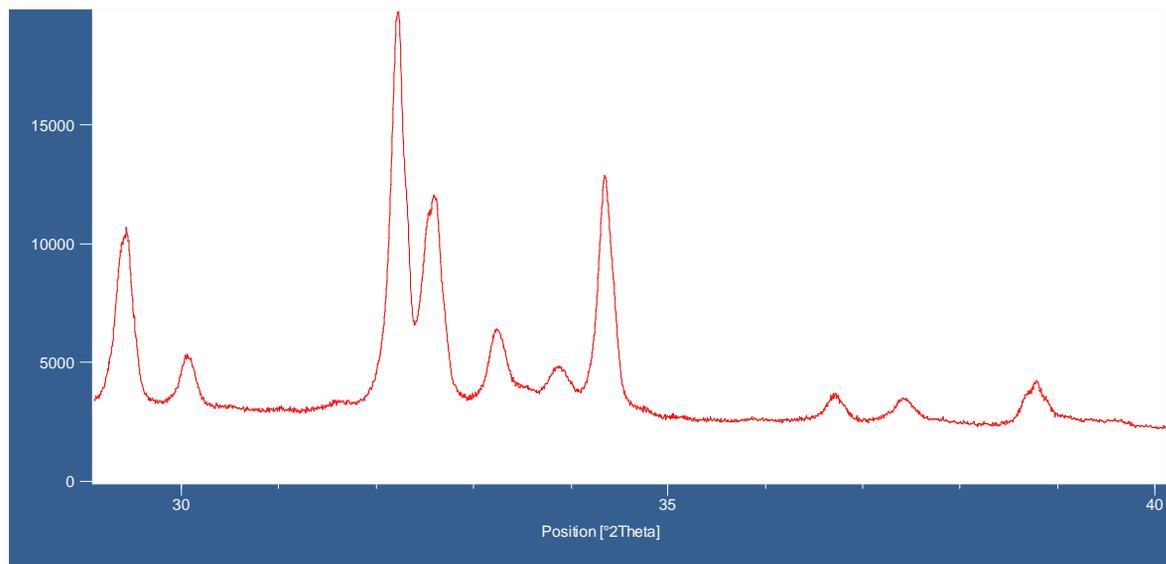


Figura 2.17. Difractograma observado de la muestra.

En la Figura 2.18, se puede observar el difractograma del polimorfo que mejor se ajusta es el C_3S Monoclínico, obtenido de la base de datos ICSD.

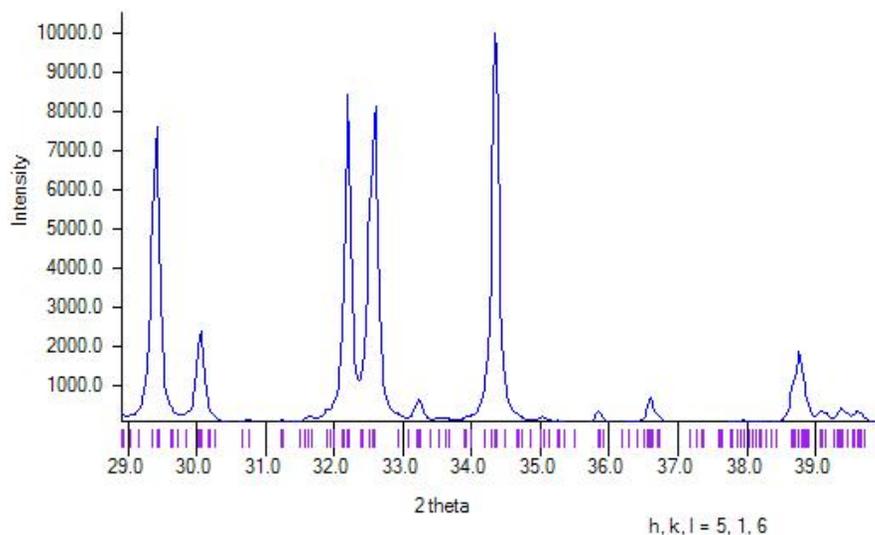


Figura 2.18. Difractograma de Alita Monoclínico. (Fuente base de datos ICSD).

Se puede ver en la Figura 2.19, que el C_3S Triclínico T1 tiene un perfil diferente del estudiado, para este intervalo según ángulos descritos.

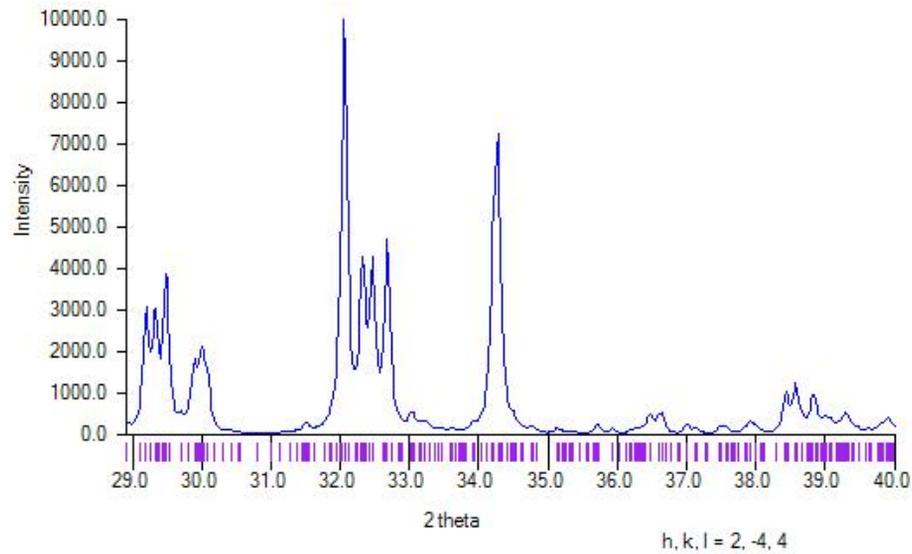


Figura 2.19. Difractograma de Alita Triclínica T1. Fuente Base de Datos ICSD.

La Alita reacciona rápido con el agua, contribuyendo, sus productos de hidratación, al desarrollo de resistencias a edades tempranas.

La forma romboédrica se descarta al no aparecer un pico en $36,7^{\circ}$, que nuestro difractograma lo tiene.

Para la Alita M_1 no existen parámetros atómicos de este polimorfo. En la base de datos ICSD, no aparece.

Después de analizar distintas estructuras del C_3S , la que mejor se ajusta al clínker estudiado, es la superestructura monoclinica de la Alita. En la Figura 2.20, aparece su difractograma, obtenida de la base de datos ICSD 64759.

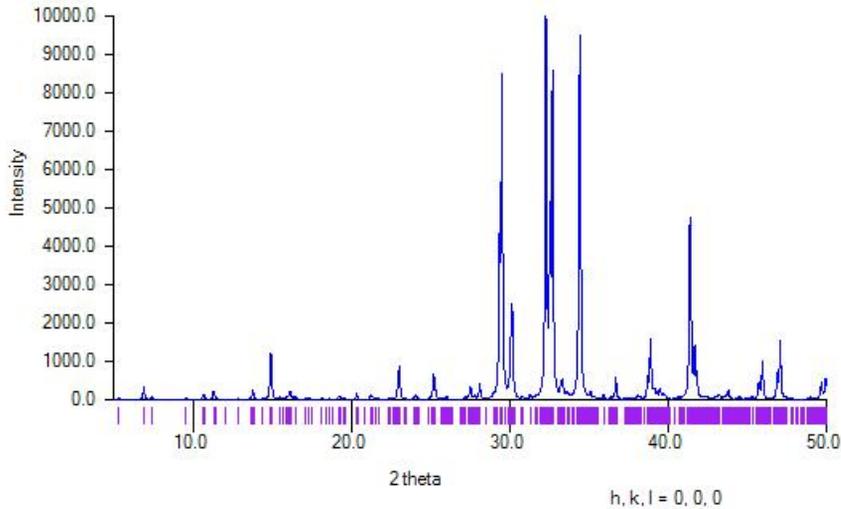


Figura 2.20. Difractograma Superestructura de la Alita Monoclínica. (Fuente: Base de Datos ICSD 64759).

- Belita

La Belita C_2S o silicato dicálcico, (Ca_2SiO_4) , constituye en nuestro caso un valor medio del 7% en peso del clínker. Su forma estequiométrica presenta 5 polimorfos (Mumme y col., 1996). Las transformaciones polimórficas en función de la temperatura, se muestran en la Figura 2.21.

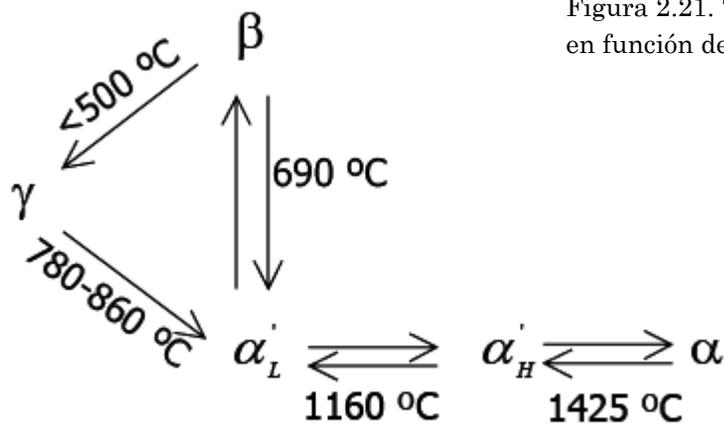


Figura 2.21. Transformaciones polimórficas en función de la temperatura.

En la Tabla 2.5. se da la información cristalográfica correspondiente a los polimorfos de la Belita.

Tabla 2.5. Datos cristalográficos de los polimorfos de la Belita.

Na ₂ O / %	Polimorfo	Grupo espacial	Z	Parámetros de la celda unidad				V / Å ³	Ref. bibl.
				a / Å	b / Å	c / Å	γ / °		
0-1.0	CI	$Pa\bar{3}$	8	15.263	-	-	90.0	3555.7	(a)
1.0-2.4	CII	P2 ₁ 3	8	15.248	-	-	90.0	3545.2	(b)
3.7-4.6	O	Pbca	4	10.879	10.845	15.106	90.0	1782.2	(b)
4.6-5.7	M	P2 ₁ /a	4	10.877	10.854	15.135	90.1	1786.8	(b)

(a) Mondal y Jeffery, 1975; (b) Takeuchi *y col.*, 1980.

Representación de los picos de la Belita beta, en función del ángulo y la intensidad, Figura 2.22.

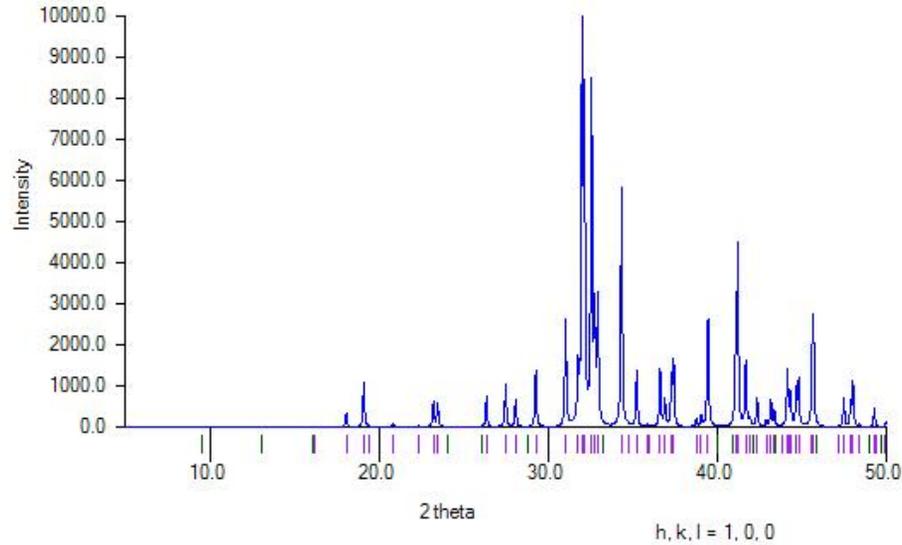


Figura 2.22. Difractograma de la Belita Beta. (Fuente base de datos ICSD 81096).

Grupo espacial: P2₁/n

Lo mismo que ocurre con la Alita, la presencia de iones en la estructura estabiliza las formas de alta temperatura. En los clínkeres comerciales la Belita se encuentra en su

forma- β . La estabilidad de este polimorfo de alta temperatura se debe tanto a las sustituciones iónicas como al templado del clínker. Las belitas que están presentes en los clínkeres pueden contener hasta un 6% de óxidos sustituyentes, normalmente Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Los cristales de la Belita deben ser pequeños, lo cual se favorece con el enfriamiento rápido del clínker.

La Belita reacciona lentamente con el agua y sus productos de hidratación aportan resistencias a largo plazo.

2.6.2. Fases secundarias

- Aluminato

El Aluminato C_3A o aluminato tricálcico, ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), constituye en nuestro clínker un porcentaje de media del 8,5% en peso del clínker Portland. El C_3A estequiométrico es cúbico y no presenta polimorfismos.

Su estructura está constituida por iones Ca^{2+} y anillos de 6 tetraedros con fórmula $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18-}$.

En función de la cantidad de iones alcalinos (principalmente Na^+ y K^+) que entran en la estructura, existen cuatro polimorfos:

- Cúbica CI
- Cúbica CII
- Ortorrómbica O
- Monoclínica M

En el clínker se suelen encontrar las formas cúbica CI, Figura 2.23, y ortorrómbica O.

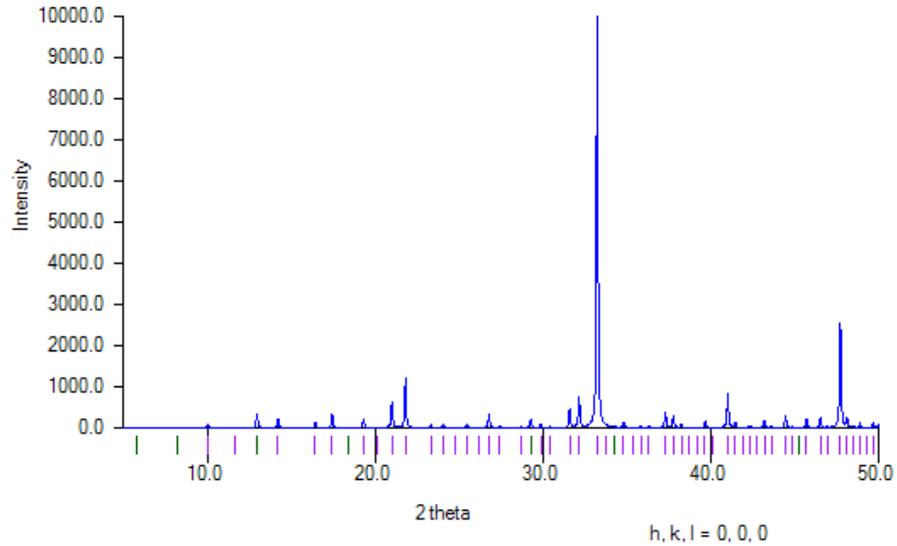


Figura 2.23. Difractograma del aluminato cúbico C1. (Fuente base de datos ICSD 1841).

Para distinguir los polimorfos cúbicos del ortorrómbico, se observa el desdoblamiento del pico a $33,2^\circ$ (2θ), en la Figura 2.24, aparece el pico del C_3A del clínker motivo del estudio.

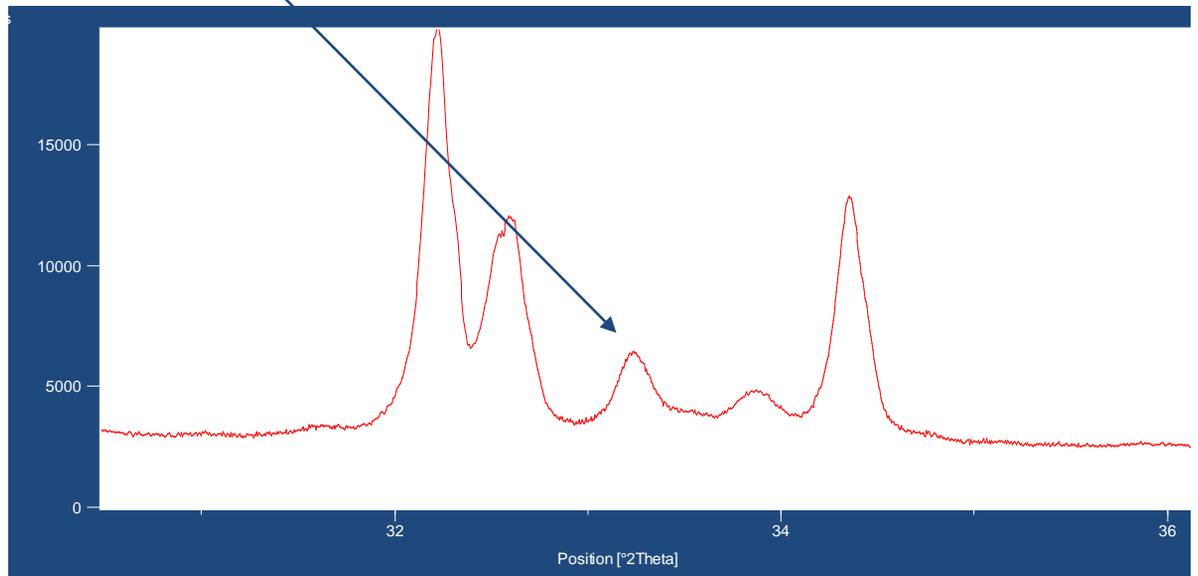
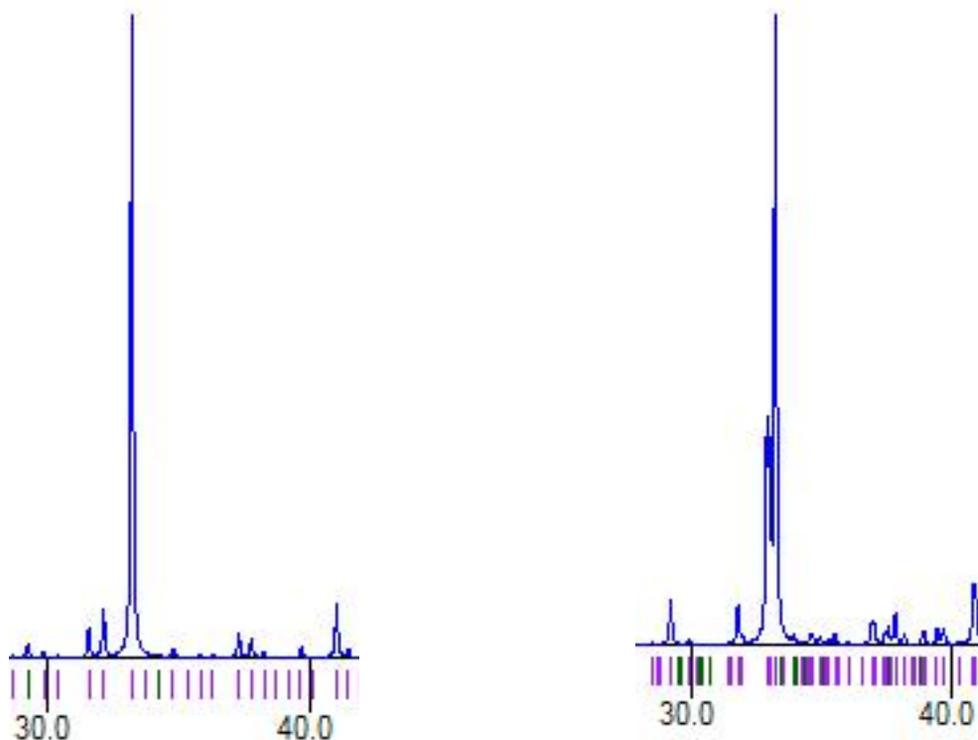


Figura 2.24. Detalle del pico de C_3A en un difractograma del clínker estudiado.



CÚBICO CI

ORTORRÓMBICO

Figura 2.25. Aparecen los difractogramas de dos polimorfos del Aluminato tricálcico entre 30° y 40° (2θ).

Comparando las Figuras 2.24 y 2.25, se ha considerado que el Aluminato tricálcico se suele encontrar en la forma cúbica CI, obtenida de la base de datos ICSD con código 1841.

- Ferritoaluminato Tetracálcico

La forma rica en hierro se denominará de aquí en adelante, conforme al argot del mundo del cemento, como ferritoaluminato tetracálcico C_4AF , $[Ca_2(AlFe)_2O_5]$ y constituyen en nuestro clínker un porcentaje medio de 8,85% en peso del clínker. Pueden llegar a contener un 10% de sustituciones iónicas (Mg, Ti...). Los factores de ocupación del Al^{3+} y el Fe^{3+} en los sitios octaédricos y tetraédricos van a depender del

enfriamiento del clínker. Los datos cristalográficos de los polimorfos del ferritoaluminato tetracálcico, aparecen en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Parámetros cristalográficos de los polimorfos del ferritoaluminato tetracálcico.

Grupo espacial	Z	Parámetros de la celda unidad			V / Å ³	x
		a / Å	b / Å	c / Å		
Pcmn	4	5.559	14.771	5.429	445.8	0.0
Ibm2	4	5.584	14.600	5.374	438.1	1.0

Se utiliza la estructura con grupo espacial: Ibm2. Cuyo código de la base de datos ICSD 97926, Figura 2.26.

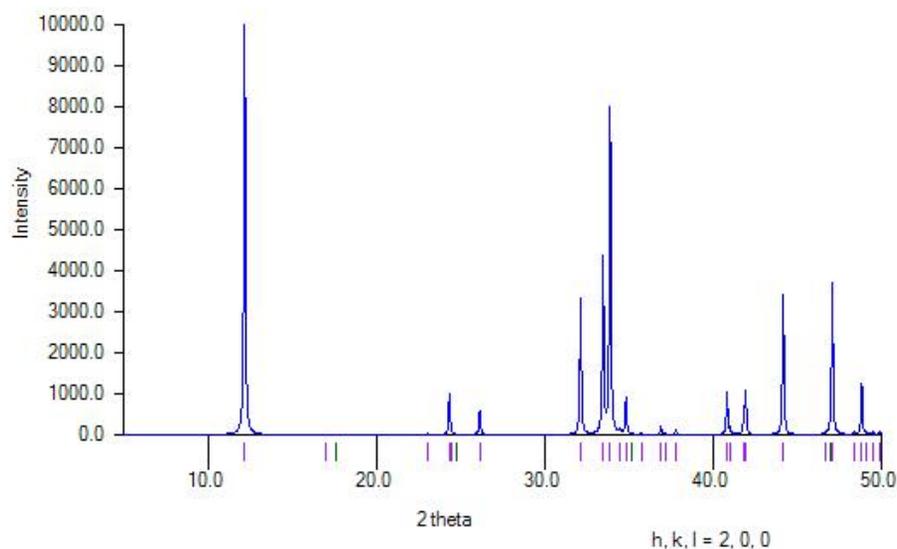


Figura 2.26. Diffractograma del ferritoaluminato tetracálcico. Fuente Base de Datos ICSD.

Después de realizar comprobaciones con distintas fichas del C₄AF, se decide utilizar para este estudio el Ibm2 (ICSD 97926), al tener unas condiciones de preparación, por X-ray diffraction (powder). El resto de fases Ibm2 están realizadas por técnicas de difracción de monocristal.

En la Tabla 2.7, se puede observar que no existen diferencias importantes, entre las distintas fases.

Tabla 2.7. Resultados por Rietveld de los Factores de acuerdo y de las Fases Cristalográficas del clínker.

Fase	IBM2 COLVILLE	IBM2 M.A. TORRE	IBM2 97926
Rexp	1,89	1,89	1,89
Rp	3,55	3,58	3,56
Rpw	4,98	4,96	4,93
C ₃ S	74	73,9	74
C ₂ S	7,7	7,8	7,8
C ₃ A	8,9	8,9	8,9
C ₄ AF	7,4	7,5	7,4
Cal libre	1,5	1,5	1,5

Su reactividad con el agua varía en función de la composición, relación Al/Fe, disminuyendo con el aumento de hierro en la estructura. La cinética de hidratación del C₄AF es, al igual que para el C₃A, muy rápida y se ve disminuida con la presencia de yeso.

2.6.3. Fases minoritarias

Los compuestos minoritarios del clínker Portland suelen ser óxidos libres de Mg y Ca, sulfatos alcalinos, etc. El contenido y naturaleza de estos elementos minoritarios están influenciados por la naturaleza química de las materias primas y por el contenido mineral y de azufre del combustible usado.

El SO₃, proveniente de las materias primas y sobretodo del combustible, a la temperatura de clinkerización se encuentra en una fase líquida distinta a la que forma el clínker. Los metales alcalinos se encuentran distribuidos entre estas dos fases líquidas y la fase sólida que forman la Alita y la Belita en esta etapa. Durante el enfriamiento de esta mezcla, los alcalinos (Na, K...) se redistribuyen formándose los sulfatos correspondientes que cristalizan por debajo de 900°C. Normalmente se forma arcanita o sulfato potásico y aftitalita (K₃Na(SO₄)₂) con un código de la base de datos ICSD de 26018). El grado de cristalización de los mismos es bajo ya que son los últimos en cristalizar.

El CaO libre es un parámetro fundamental en el proceso de producción de un clinker Portland. Lo ideal es que sea cercano a cero, pero esto significaría que la temperatura de clinkerización habría sido muy alta, al igual que el tiempo de residencia en el horno, con lo cual el consumo energético sería muy alto. En nuestro caso el porcentaje medio es del 0,7% en peso. La fase utilizada del ICSD tiene un código de 61550.

Por otra parte, por las propiedades expansivas del CaO al hidratarse no está permitido que se comercialicen clínkeres o cementos con altos contenidos en CaO (Gómez de la Torre, M. A. 2003).

2.7. Análisis de fases cristalinas utilizando el Método Rietveld

En este apartado se van a describir los pasos para calcular las fases y realizar un refinamiento Rietveld, utilizando el programa informático X'PertHighScore Plus.

Para realizar un análisis por Rietveld, se tienen que conocer las fases que tenemos en nuestro material, en nuestro caso consideramos cuatro fases mayoritarias y dos fases minoritarias.

Se introducen las fases seleccionadas, se incorporan al programa informático, delimitando los rangos donde pueden moverse y fijando los límites de actuación. Al tener fijadas las fases se utilizan siempre las mismas.

Después se inserta el difractograma que se quiere analizar, apareciendo los porcentajes de las fases seleccionadas, sin ningún refinamiento y con valores orientativos, Figura 2.27.

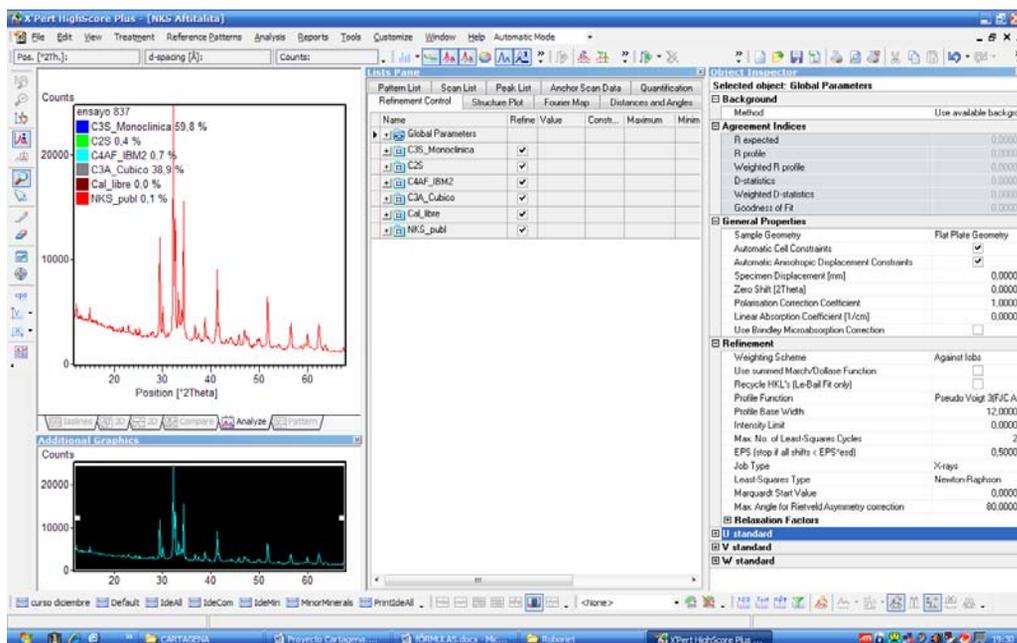


Figura 2.27. Primer paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld.

En el paso siguiente ya introducido el difractograma que se quiera analizar, se fija el Background (Fondo), Figura 2.28.

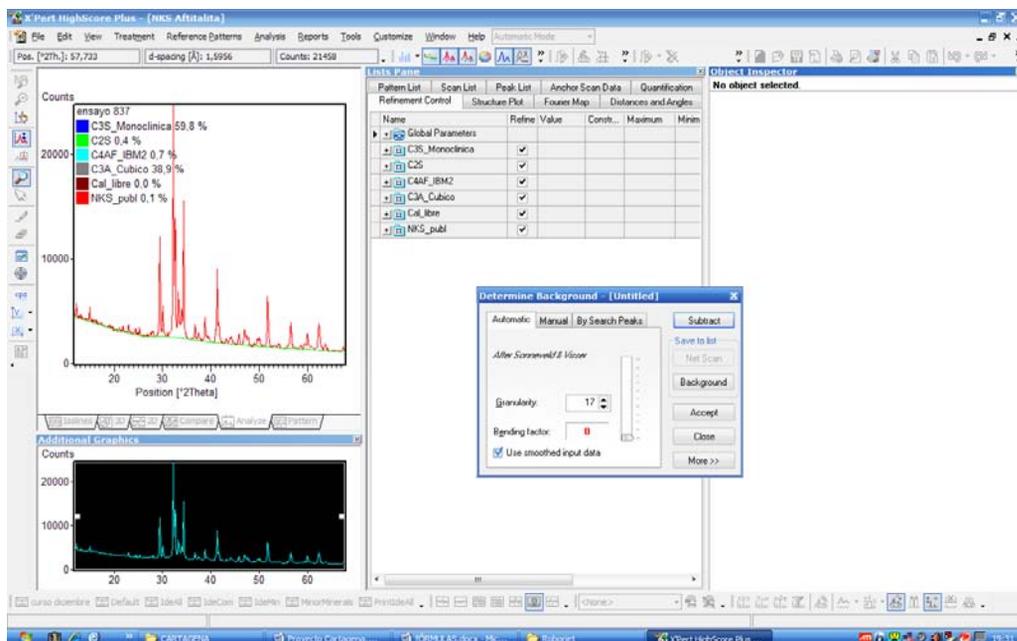


Figura 2.28. Segundo paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld

Una vez aceptado el fondo puede comenzar el refinamiento, con una plantilla donde se ordena y se da preferencia al orden de refinamiento.

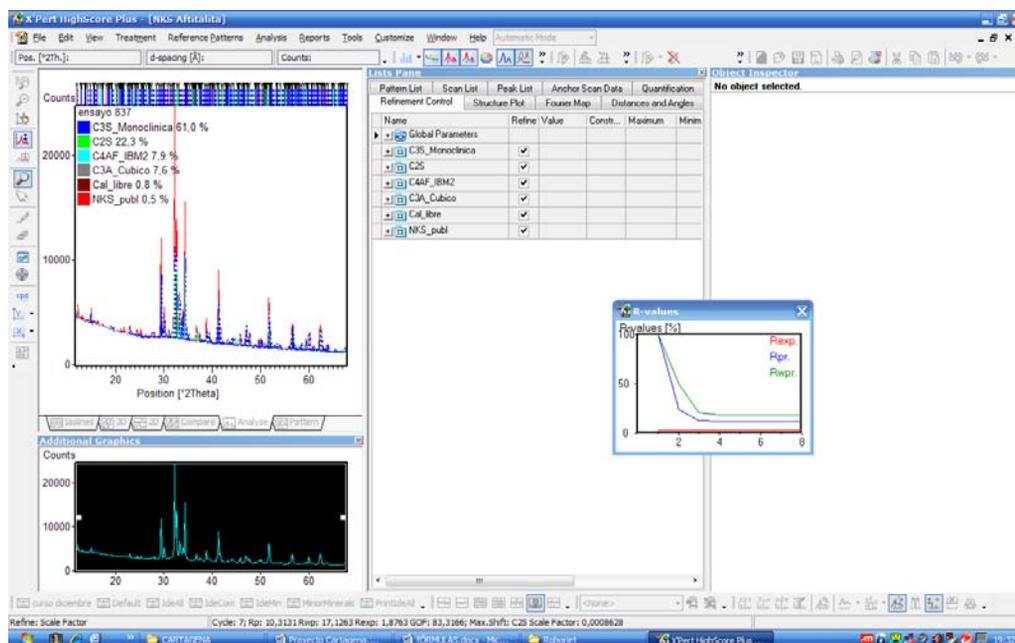


Figura 2.29. Tercer paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld.

Se puede observar, a medida que van realizando ciclos, se refinan los mismos parámetros en cada una de las fases, Figuras 2.29 y 2.30.

Los parámetros que se refinan y en este orden son,

1. Factor de escala
2. Desplazamiento del cero
3. Parámetros de red
4. Parámetro W
5. Orientación preferente

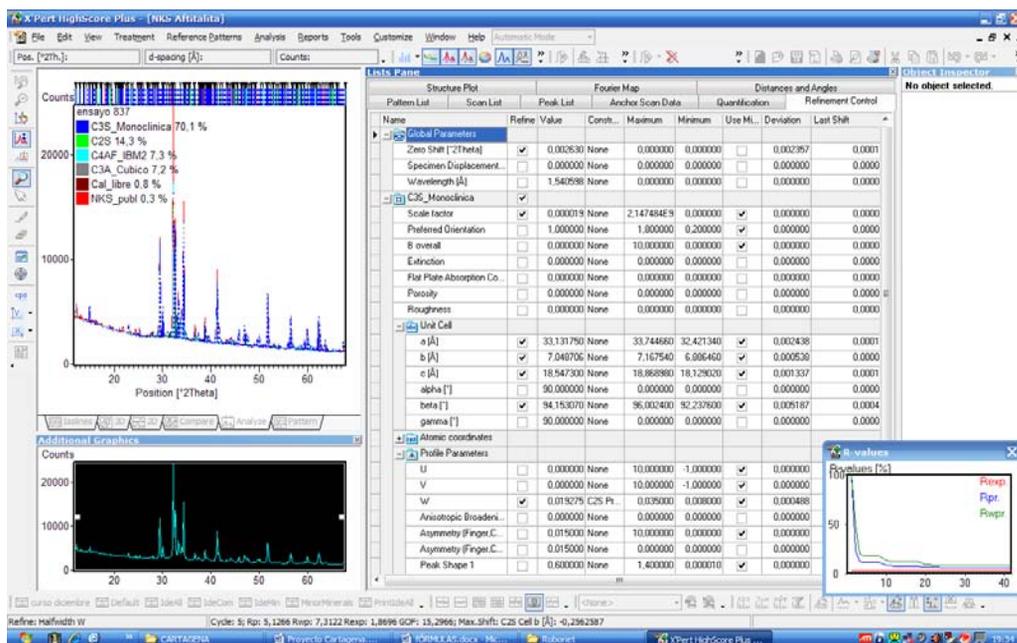


Figura 2.30. Cuarto paso para realizar el refinamiento por el método Rietveld. Cuando finaliza el refinamiento, lo que podemos obtener son los porcentajes de las fases y los factores o índices, que nos pueden dar una idea de la calidad del refinamiento, Figuras 2.31 y 2.32.

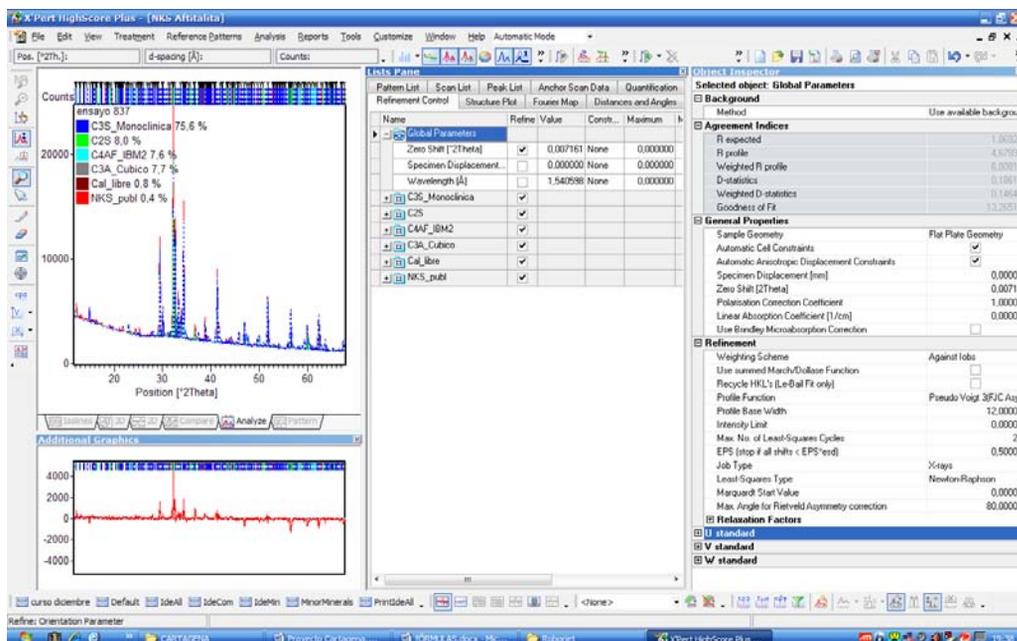


Figura 2.31. Resultado de las fases cristalográficas por el método Rietveld

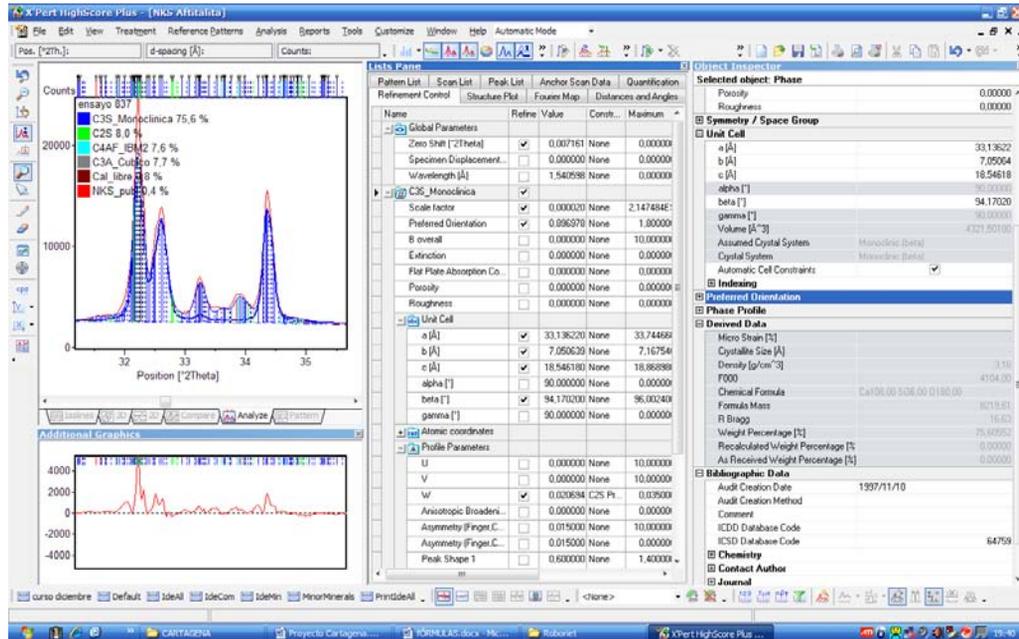


Figura 2.32. Detalle del ajuste de los difractogramas después del refinamiento

La calidad del refinamiento se juzga basándose en:

- ✓ Aspecto visual del ajuste del difractograma calculado con el experimental, se puede observar la gráfica que indica la diferencia entre ambos perfiles.
- ✓ A partir de los residuos en las intensidades usando los factores de desacuerdo que se definen a continuación.

El factor R_{wp} o factor del difractograma ponderado (Weighted R profile), donde el computo se realiza para todos y cada uno de los puntos del difractograma. En el caso de un buen ajuste sería bajo el R_{wp} .

$$R_{wp} = 100 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i(0) - Y_i(c))^2}{\sum_{i=1}^n w_i Y_i^2(0)}} \quad [8]$$

Un factor relacionado con el anterior es R_p (R profile), que también evalúa todos y cada uno de los puntos del difractograma aunque la forma de calcularlo es diferente al anterior. En todos ellos se tiene en cuenta que los sumatorios se extienden a todos los puntos i del difractograma y a las reflexiones (hkl).

$$R_p = 100 * \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i(0) - Y_i(c)|}{\sum_{i=1}^n Y_i(0)} \quad [9]$$

Otro índice es el R_{Bragg} o R_b o R_F^2 (Wiles y Young, 1981), que recoge toda la información estructural del difractograma.

Además de estos factores de acuerdo, se puede definir un factor estadístico esperado, R_{exp} :

$$R_{\text{exp}} = 100 * \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^n w_i Y_i^2(0)}} \quad [10]$$

donde N es el número de datos observados independientes, P es el número de parámetros refinados y C es el número de ecuaciones que restringen el refinamiento.

El cociente entre $R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}}$ expresa la bondad del ajuste, χ^2 que para un caso ideal debería ser muy próximo a 1. En los refinamientos de datos de DRXP de laboratorio son habituales valores de χ^2 entre 5-20. En nuestros difractogramas, recogidos en esta memoria, el valor medio de χ^2 es de 3,5.

En la Figura 2.33, se representa un ejemplo de un difractograma del clínker estudiado, dónde se identifica cada pico con la fase correspondiente:

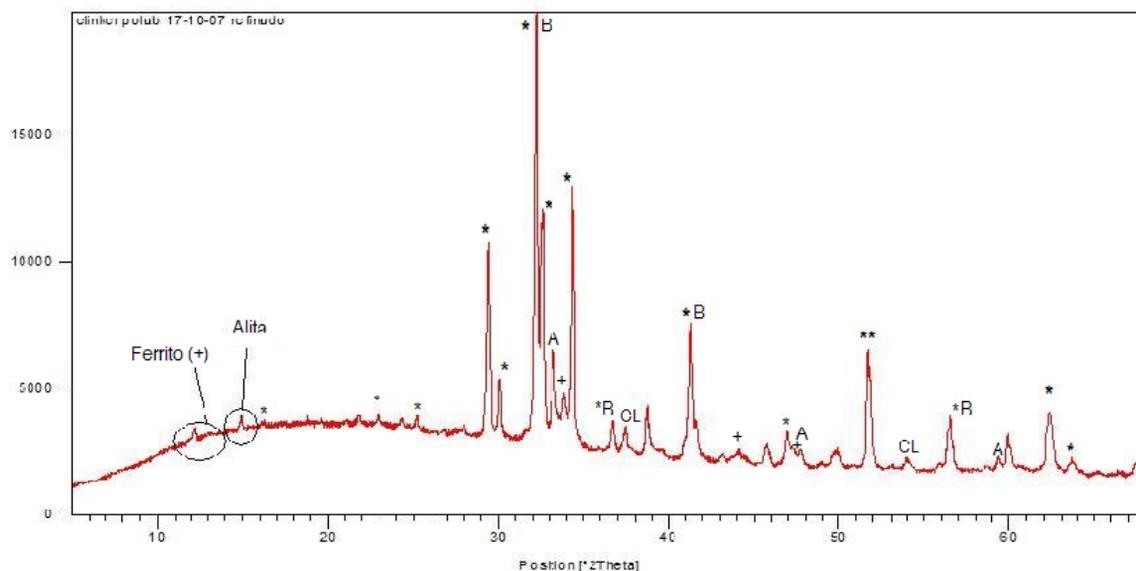


Figura 2.33. Ejemplo Difractograma con las fases más significativas. Siendo (*) Alita; (B): Belita; (A): Aluminato; (+): Ferrito Aluminato, (CL): Cal libre.

2.8. Precisión en los análisis cuantitativos de Fases (ACF), con el método Rietveld de clínkeres.

El análisis cuantitativo de fases del clínker, mediante metodología de Rietveld y usando rayos-X de laboratorio tiene algunos problemas (Gómez de la Torre, M. A. 2003).

- Los sistemas contienen varias fases, cada una con un coeficiente de absorción, lo que puede provocar problemas de microabsorción.
- La pequeña profundidad de penetración de los rayos-X implica que sólo se analiza una fina capa de muestra en la geometría Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) lo que lleva a una distribución estadística de partículas pobre.
- Los polimorfos presentes deben ser identificados a priori.

- Hay un gran solapamiento de picos.
- Se desconoce las impurezas atómicas de cada fase.

Aún con estas dificultades la metodología presenta una serie de ventajas detalladas en el apartado 2.5. La precisión de los estudios de laboratorio es fácil de determinar, pero la exactitud es más difícil de obtener. Ya se han publicado varios artículos relacionados con el análisis cuantitativo de fases por el método de Rietveld comparado con microscopía óptica o con el cálculo de Bogue (Füllmann y col., 2001; 2001; Kern, 2001). Ya se demuestra que el método de Rietveld tenía una exactitud y precisión apta para los análisis “on line” de cualquier factoría.

2.8.1. Comparación de Cal libre por Rietveld y análisis químico

El CaO libre un parámetro fundamental en el proceso de producción de un clínker Portland. Lo ideal es que el porcentaje sea lo más cercano a cero posible, sin embargo esto significaría que la temperatura de clinkerización habría sido muy alta, al igual que el tiempo de residencia en el horno. En estas condiciones el consumo energético sería muy alto. En nuestro caso el porcentaje medio es del 0,7% en peso. Mediante el análisis Rietveld es difícil obtener resultados significativos cuando los valores medios en peso son tan bajos.

En los estudios realizados en el presente trabajo, se ha comprobado que los análisis realizados empleando la metodología de Rietveld, no aportan unos resultados fiables cuando tenemos que trabajar con valores medios de CaO en peso tan bajos. Concretamente para fases con porcentajes muy bajos (<3,5%) (Castañón A. M. y col. 2010). El objetivo fue obtener la relación de la cal libre calculada por Rietved, la calculada por análisis químico, junto con el óxido de calcio. Para realizarlo se analizaron 2315 valores durante los meses de marzo hasta agosto de 2009. Con todos los datos, primero se separaron las muestras por porcentajes de cal libre, se realizaron medias y se representaron los valores obtenidos. Obteniendo los valores de la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Media por intervalos, de los valores del óxido de calcio, la Cal libre por Rietveld y análisis químico.

Intervalo	CaO	Cal libre laboratorio	Cal libre Rietveld
<0	65,44	1,19	0,00
0-1	65,40	1,64	0,62
1-2	65,38	2,30	1,41
2-3	65,38	3,05	2,37
3-4	65,60	4,02	3,51
4-5	65,77	4,63	4,49
>5 (4m)	65,94	5,37	5,55

Por ello, para la fase de CaO donde los valores suelen ser bajos y es preciso tener su valor muy controlado, se realiza paralelamente, un análisis por vía química. Si se comparan ambos resultados obtendríamos la relación de la Figura 2.34, donde la línea de tendencia es prácticamente una línea recta y el coeficiente de correlación es excelente.

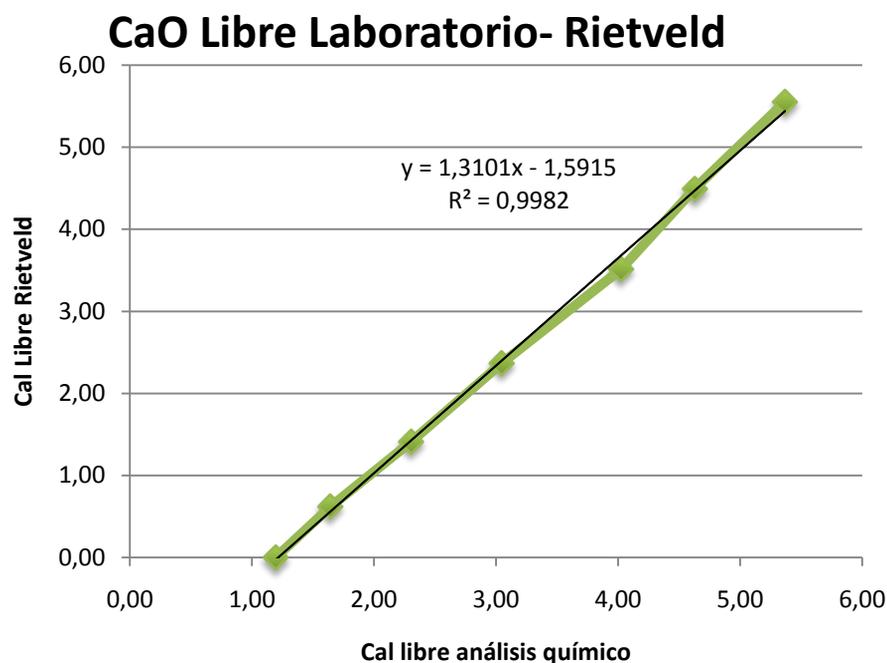


Figura 2.34. Relación entre la Cal Libre obtenida por Rietveld y por análisis químico.

En la Figura 2.35, se presenta una gráfica con los resultados obtenidos del estudio realizado en 2315 datos, que relaciona los contenidos de cal libre calculada mediante el método Rietveld y los obtenidos por análisis químico, ambos expresados con el porcentaje de óxido de calcio en la alimentación (harina).

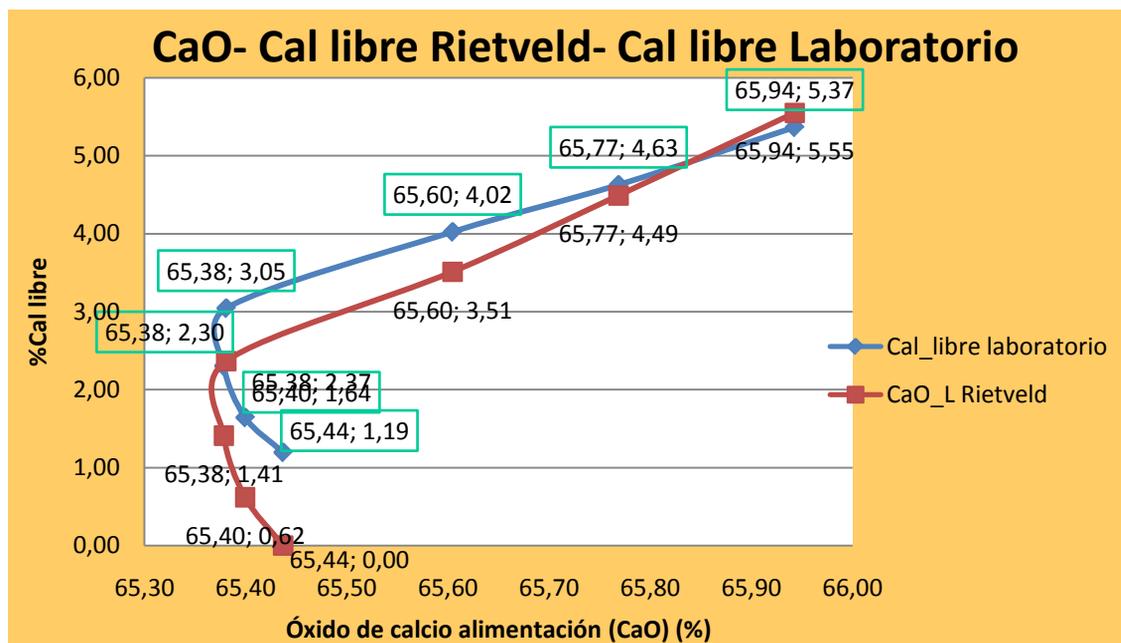


Figura 2.35. Relación entre CaO-Cal Libre por Rietveld-Cal libre vía química.

Se ha observado experimentalmente que para porcentajes superiores al 3,5% de Cal libre, los resultados calculados por difracción y químicamente son comparables y altamente coincidentes, pero para valores menores, es necesario realizar el estudio por vía química. Es decir, para porcentajes bajos de cal libre, los resultados Rietveld no son fiables y se calculan por vía química. A partir del 3,5%, los resultados por ambas técnicas son similares, y el método Rietveld es perfectamente aplicable.

Esta conclusión también se ha expuesto en la tesis realizada por M. A. de la Torre, 2003. Donde se ha demostrado que es posible realizar análisis cuantitativo de fases de clínkeres con difracción de rayos-X de laboratorio y el método de Rietveld con buenos

niveles de precisión y exactitud. Los errores relativos de los ACF son del orden de 2-3 % para las fases principales y de orden de 5-15% para las fases en proporciones bajas.

2.9. Resultados de los ensayos realizados en el laboratorio de la fábrica

Después de realizar los ensayos por Difracción y Fluorescencia de Rayos X se obtienen los datos del clínker que se almacenan, en la base de datos desarrollada en la empresa, Figura 2.36.

En esta Base de Datos además de quedar registrados los parámetros del proceso de producción, también se almacenan los valores de los análisis realizados en el laboratorio.

De las muestras obtenidas del clínker, se realizan los siguientes ensayos:

- Óxidos por Fluorescencia
- Porcentaje de fases por el Método Rietveld
- Peso Litro
- Módulos del cemento
- Cálculos de Bogue
- Cal libre calculada por análisis químico

Todos estos datos recopilados se estudian y se analizan, para ver las variaciones que se están produciendo en el proceso.

Figura 2.36. Detalle de la Base de Datos utilizada en la Empresa.

De 1335 valores estudiados, se han realizado las medias del clínker de la fábrica. Se extraen de la base de datos, Figura 2.36, y se obtienen unos resultados con los porcentajes medios del clínker, que aparecen en las Tablas 2.9, 2.10, 2.11, 2.12.

Tabla 2.9. Valores medios de fases por Difracción y utilizando el Método Rietveld, del clínker.

Fases	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO Libre
Porcentajes	76,27	6,86	8,43	7,84	0,60

Tabla 2.10. Valores medios de los óxidos del Clínker por Fluorescencia.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	TiO ₂
Porcentajes	20,94	5,47	3,20	65,35	0,92	1,49	0,95	0,43	0,86	0,26

Tabla 2.11. Valores medios de los cálculos de las fases por Bogue

Bogue	C ₃ S_Bogue	C ₂ S_Bogue	C ₃ A_Bogue	C ₄ AF_Bogue
Porcentajes	60,05722	14,82499	9,081695	9,754641

Tabla 2.12. Valores medios de los Módulos.

Módulos	SC	MS	MF	PesoLitro
Valores	97,45	2,37	1,73	1322

2.9.1. Resultados del estudio de ocho muestras de clínkeres

Las variaciones en la materia prima introducida en el proceso de fabricación del clínker, modifican la composición mineralógica final del mismo. Por tanto, uno de los primeros objetivos es seleccionar los clínker más significativos y evaluar el más adecuado para conseguir los valores resistentes exigidos al clínker Portland para su posterior empleo como cemento, según las recomendaciones de la Norma UNE-EN 197-1:2000. A tal efecto, se han analizado ocho muestras de clínker, pertenecientes a distintos períodos de producción de la fábrica.

En todas las partidas, se eligió un clínker de peso litro alto y otro bajo. Este parámetro, es una variable muy empleada en las fábricas de cemento, y está relacionada con la masa volúmica aparente (peso del litro) de una determinada fracción granulométrica del clínker (en concreto, la comprendida entre 5 mm y 10 mm). Esta fracción se obtiene por tamizado y permite ejercer un control del grado de cocción. Según la composición química del crudo y las características del horno (porosidad del clínker, etc.), los valores del “peso del litro” de un clínker suficientemente cocido oscilan entre 1,2 y 1,6 kg/dm³. El valor mínimo admisible debe ser determinado experimentalmente de forma empírica, en cada caso particular.

En las primeras etapas sólo había un control manual de los parámetros del horno, es decir, no se registraban los valores en ninguna base de datos. A partir de los estudios que se fueron desarrollando a lo largo de la Tesis, se vio la importancia de almacenar paralelamente los resultados de calidad y los del horno en una base de datos. Esto fue el primer paso para poder realizar el estudio de optimización del proceso productivo. En la Tabla 2.13, se presenta un esquema de los periodos de la toma de muestras y de las especificaciones recogidas del horno. Es importante destacar que en noviembre de 2008, no se registraban los valores del horno; por tanto, los datos de temperaturas y de NO_x de los clínkeres 1 y 2, son medias obtenidas después de realizar un estudio de situaciones similares y en las mismas condiciones del horno.

Tabla 2.13. Designación y especificaciones de los clínkeres objeto del estudio

Fecha	Designación	Peso Litro	T-1 (°C)	T-2 (°C)	T-3 (°C)	NO _x
Noviembre 2008	Clínker 1	1400	1438	1106	107	1538
	Clínker 2	1300	1386	1015	99	1112
Septiembre 2009	Clínker 3	1380	1442	1059	119	1347
	Clínker 4	1290	1393	1005	95	1245
Septiembre 2010	Clínker 5	1370	1422	1069	93	1304
	Clínker 6	1290	1356	999	75	1254
Diciembre 2010	Clínker 7	1300	1312	982	65	851
	Clínker 8	1270	1307	951	48	1196

T-1: temperatura zona sinterización del horno

T-2: temperatura aire secundario entrada enfriador

T-3: temperatura clínker después enfriador

NO_x: análisis de NO_x entrada del horno

De todos los estudios de caracterización que se han realizado de estos clínkeres, se presentan los más significativos y más representativos, que explican la composición química, mineralógica y morfológica de los mismos.

2.9.1.1. Espectroscopia de Fluorescencia y Difracción de Rayos X

El estudio de composición química de las ocho muestras de clínkeres, se ha realizado mediante fluorescencia de Rayos X (FRX). En la Tabla 2.14, se recogen los valores promedios de los estudios realizados.

Los resultados analíticos muestran que estos clínkeres, tienen como componentes mayoritarios: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y CaO, en rangos de SiO₂: 20,77%-21,31%, Al₂O₃: 5-6%, Fe₂O₃: 3-3.5% y CaO: 65-66%. Estos óxidos permiten conocer la reactividad y la aptitud a la cocción de los crudos. Para ello se calculan los tres parámetros denominados módulos del cemento, descritos en el Capítulo I, apartado 1.15. Denominados estándar de cal (S.C.) o máxima cal combinable, módulo silíceo (M.S.) y módulo fundente (M.F.).

Tabla 2.14. Composición química y Módulos Silíceo, Fundente y Estándar de Cal de los clínkeres objeto de estudio

CLÍNKER	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	CaO Libre	M.S.	M.F.	S.C.
1	20,98	5,51	3,21	65,90	1,06	1,28	0,30	1,00	0,78	1,50	2,40	1,72	97,9
2	20,77	5,47	3,19	65,78	1,06	1,23	0,29	0,97	0,78	1,45	2,40	1,71	98,6
3	21,08	5,58	3,5	65,93	0,86	1,05	0,34	0,9	0,85	1,66	2,32	1,6	97,1
4	20,94	5,62	3,33	65,79	0,89	1,35	0,38	0,97	0,84	2,11	2,34	1,69	97,6
5	21,14	5,47	3,3	65,65	0,88	1,43	0,3	1,03	0,84	0,56	2,4	1,64	96,8
6	21,22	5,56	3,11	65,66	0,84	1,39	0,34	0,97	0,9	1,04	2,45	1,79	96,6
7	21,31	5,44	3,32	65,38	1,03	1,34	0,37	1,04	0,83	1,20	2,43	1,64	95,8
8	21,08	5,38	3,35	64,94	1,02	1,57	0,37	0,99	0,82	0,80	2,41	1,60	96,1

Una vez conocido el valor de S.C. en porcentaje, se puede hablar de reactividad del crudo. Los valores óptimos en un clínker del S.C. están alrededor del 92-98%. En nuestro estudio, todos los clínker están dentro de esos rangos. Este valor controlaría la relación Alita/Belita (C_3S/C_2S) en el clínker.

El valor del módulo silíceo (M.S.), está relacionado con la cantidad de silicatos cálcicos presentes en el clínker. Los valores típicos se encuentran entre 2-3, a mayor M.S. mayor cantidad de silicatos y menor contenido en ferritos/aluminatos.

El M.F. determina la relación de fase aluminato y ferrítica en el clínker, sus valores típicos están entre 1 y 4.

En las reacciones que tienen lugar a alta temperatura en el horno de clinkerización ($\approx 1450^\circ\text{C}$), la presencia de estos óxidos son los determinantes para la calidad de crudo obtenido. Sin embargo, es importante destacar el papel que juegan los elementos minoritarios, como son los álcalis: Na₂O, K₂O y el sulfato en su forma de trióxido de azufre: SO₃. De hecho los valores de la relación álcalis/sulfato ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{SO}_3$), pueden afectar al proceso productivo. Cuando esta relación es mayor de 1, caso más usual, los álcalis forman solución sólida con las fases mayoritarias. Cuando esta relación es menor de 1, se pueden formar sulfatos alcalinos, que afectan a la calidad y

prestaciones del clinker producido. En la Tabla 2.15, se presentan las relaciones encontradas en nuestros ocho clinker.

Tabla 2.15. Relación álcalis/sulfato ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{SO}_3$) de los clinker estudiados

CLÍNKER	SO_3	Na_2O	K_2O	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SO}_3$
1	1,28	0,30	1,00	1,02
2	1,23	0,29	0,97	1,02
3	1,05	0,34	0,9	1,18
4	1,35	0,38	0,97	1,00
5	1,43	0,3	1,03	0,93
6	1,39	0,34	0,97	0,94
7	1,34	0,37	1,04	1,05
8	1,57	0,37	0,99	0,87

Como se puede observar en esta Tabla 2.15, el valor de la selección Álcalis/Sulfato de los clinker 5, 6, y 8, hace pensar en la presencia de sulfatos alcalinos en el clinker.

La presencia de los óxidos mayoritarios, permiten la formación de las principales fases mineralógicas del clinker, esto es: silicato tricálcico o alita: C_3S , silicato bicálcico o belita: C_2S , aluminato tricálcico: C_3A y fase ferrítica: C_4AF . Las dos primeras a la temperatura de 1450°C (Taylor 1997), aparecen en sus respectivas fases cristalinas. Y el C_3A y C_4AF , son los principales componentes de la fase fundida. La composición mineralógica, se puede calcular mediante las ecuaciones de Bogue o mediante el refinamiento de difracción de Rayos X, empleando la metodología de Rietveld. En la Tabla 2.16, se presenta la composición mineralógica de estos ocho clinker calculada con las dos metodologías.

Tabla 2.16. Composición mineralógica del clínker por Bogue y Rietveld

Clínker	Fórmulas BOGUE					Método RIETVELD				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	C ₃ S/ C ₂ S	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	C ₃ S/ C ₂ S
1	61,09	14,14	9,78	9,20	4,32	77,61	4,94	8,66	7,72	15,71
2	62,70	12,33	9,72	9,10	5,09	77,10	5,75	8,26	7,64	13,41
3	58,90	16,10	10,60	8,90	3,66	75,80	6,30	8,70	8,70	12,03
4	57,50	16,70	10,10	9,30	3,44	72,40	9,60	8,10	8,90	7,54
5	62,70	13,40	10,10	8,90	4,68	78,80	5,30	8,60	7,30	14,87
6	59,90	15,70	9,50	9,50	3,82	76,20	6,20	7,10	9,80	12,29
7	58,00	17,50	10,10	8,80	3,31	75,90	7,70	8,50	6,90	9,86
8	59,90	15,30	10,20	8,60	3,92	77,30	6,60	6,70	5,80	11,71

A la vista de todos estos resultados, se puede decir, que el proceso de optimización de la fábrica estudiado en este trabajo, ha permitido ir desarrollando algunas mejoras en los clínkeres. Por un lado en cuanto a los parámetros de calidad, desde el clínker 1-2 al 5-6, se han conseguido menores contenidos de cal libre, alrededor del 1%; y un estándar de cal del 97%. En cuanto a los parámetros de horno, se han logrado mejorar las temperaturas de clinkerización de 1360°C de media, temperaturas de aire de secundario de 1030°C y de temperatura de clínker después de enfriador de 85°C de media, estos parámetros permiten un desarrollo más eco-eficiente del proceso productivo.

En los siguientes apartados se continúa con la caracterización de los clínkeres estudiados en laboratorios externos a la Fábrica, destacando aquellos que han mostrado aspectos más significativos.

2.10. Resultados de los ensayos realizados en laboratorios externos

De los equipos descritos en el apartado 2.4, se han realizado pruebas a las ocho muestras de clínker descritas en la Tabla 2.13. Los ensayos realizados son los siguientes:

- Microscopio Óptico de Luz Reflejada
- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por Energías Dispersivas de Rayos X (EDX)
- Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
- Espectrometría por Difracción de Rayos Láser
- Determinación de la superficie específica mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂. BET

2.10.1. Estudios Morfológicos mediante Microscopía óptico de luz reflejada

El estudio morfológico general del clínker, consiste en la identificación de las fases más importantes del mismo, como son: silicato tricálcico y el silicato bicálcico, fase intersticial formada por el aluminato tricálcico y el ferritoaluminato tetracálcico, y la cal libre. Este estudio se llevó a cabo mediante microscopía óptica de luz reflejada. Para llevar, fue necesario un tratamiento de la superficie de los clínkeres, dicho tratamiento consiste en un ataque de la misma, con una disolución de Nital (HNO₃+etanol al 10 % en volumen) que permitirá distinguir las fases anteriormente mencionadas del clínker.

Se muestra el estudio de cuatro clínkeres, en los que se ha conseguido una disminución de la temperatura de sinterización de unos 25°C de media, clínkeres 1-2 y 5-6. En la Tabla 2.17, se recogen las características de estos clínkeres junto con las relaciones C₃S/C₂S mediante la metodología Rietveld, con valores que varían entre 15,8 y 12,3, respectivamente.

Tabla 2.17. Características de los clínkeres denominados 1, 2, 5 y 6

Clínker	Peso Litro	T ^a sinterización	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	C ₃ S/C ₂ S
1	1400	1438	77,61	4,94	8,66	7,72	15,71
2	1300	1386	77,10	5,75	8,26	7,64	13,41
5	1370	1422	78,80	5,30	8,60	7,30	14,87
6	1290	1356	76,20	6,20	7,10	9,80	12,29

En las Figuras 2.37 y 2.38, se muestra el aspecto morfológico general de los clínkeres 1 y 2, obtenidos a una temperatura media de clinkerización de 1412°C. En las micrografías de los clínkeres se observan cristales angulares de color marrón que corresponden al C₃S o fase Alita (A), fase mayoritaria del clínker. Se observan también, cristales de color más claro redondeados que corresponden a C₂S, fase belita (B). Entre los cristales de ambas fases se observa una fase intersticial de color blanco que corresponde a las fases C₃A y C₄AF (FF). A través de microscopía óptica ambas fases son difíciles de distinguir. Sin embargo, el C₄AF tiene un aspecto más brillante que el C₃A.

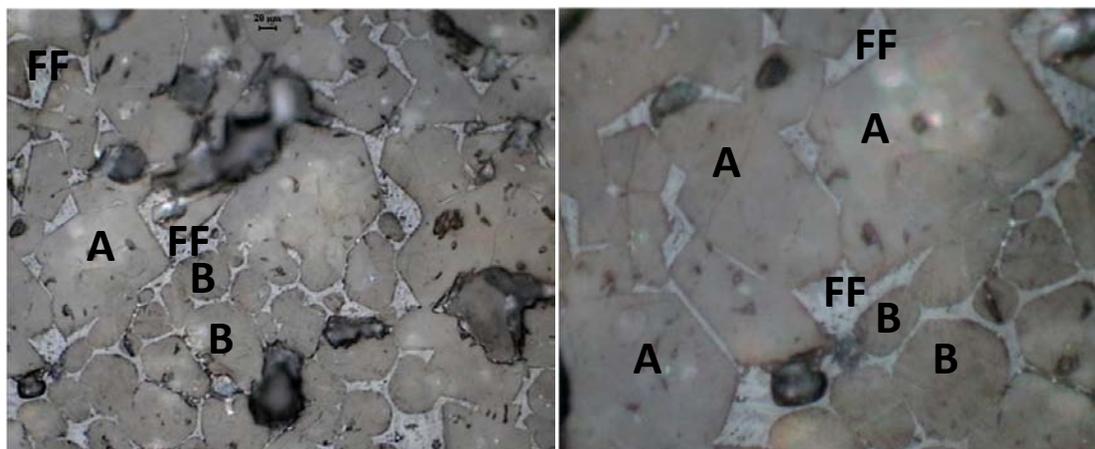


Figura 2.37. Micrografía del clínker C-1(x50 aumentos y 100 aumentos, respectivamente).

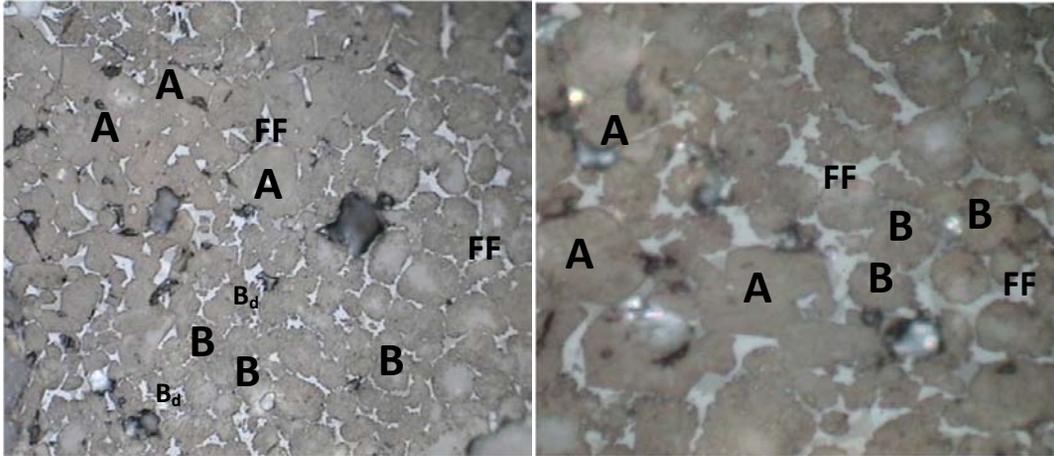


Figura 2.38. Micrografía del clinker C-2(x50 aumentos y 100 aumentos, respectivamente).

Se puede destacar la diferencia de los cristales de Alita en las Figuras 2.37 y 2.38. En la primera de ellas, se puede ver grandes cristales angulares de Alita (A) bien definidos con tamaños que van desde las 135 μm a las 65 μm , con secciones rectangulares y hexagonales, con ángulos de 90° y 120°, respectivamente. Estos cristales coexisten con grupos de cristales de menor tamaño, que varían desde las 30-50 μm , pertenecientes a la fase belita (B) en sus diferentes polimorfos, por su aspecto redondeados, sin microestructura interna, podría identificarse como una Belita de tipo III. En la Figura 2.38, los cristales de las dos fases mayoritarias están peor definidos; en el caso de la Alita, son cristales hexagonales con ángulos de 120°, con los bordes menos rectos, más redondeados y con tamaños más pequeños, todos por debajo de las 100 μm . En el caso de la fase belita (B), se observa un grupo de cristales que podría identificarse con Belita dendrítica (B_d) o secundaria; la primera de ella procedente de la sílice disuelta en la fase fundida, que se produce en el enfriamiento y la segunda procedente de la descomposición de la Alita, también formada en el enfriamiento.

En cuanto al aspecto morfológico de los clínteres 5-6, Figura 2.39 y 2.40, obtenidos a temperaturas de 1422°C y 1356°C, respectivamente, y con relaciones Alita/Belita, de 14,87 y 12,29, según la metodología Rietveld, se observan una gran cantidad de clusters de fase silicato bicálcico, junto con silicato tricálcico y fase fundente.

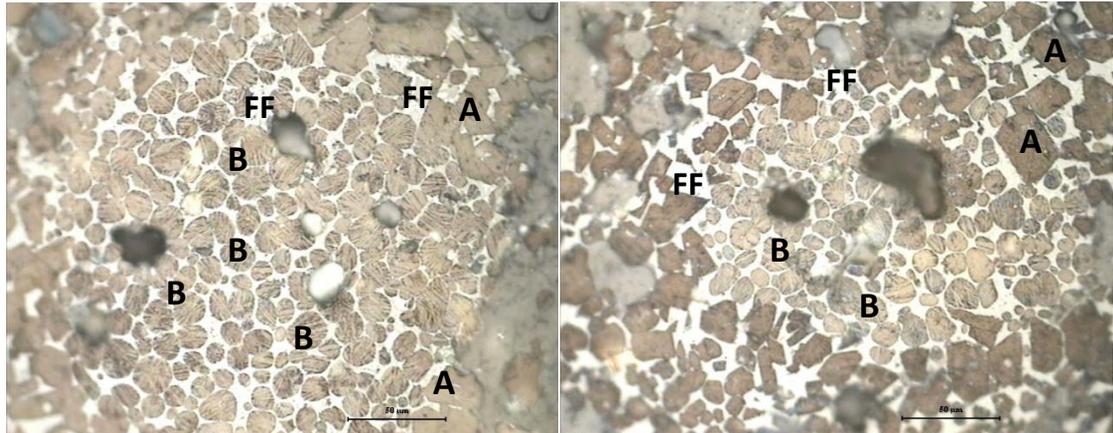


Figura 2.39. Micrografía del clinker C-5 (x50 aumentos)

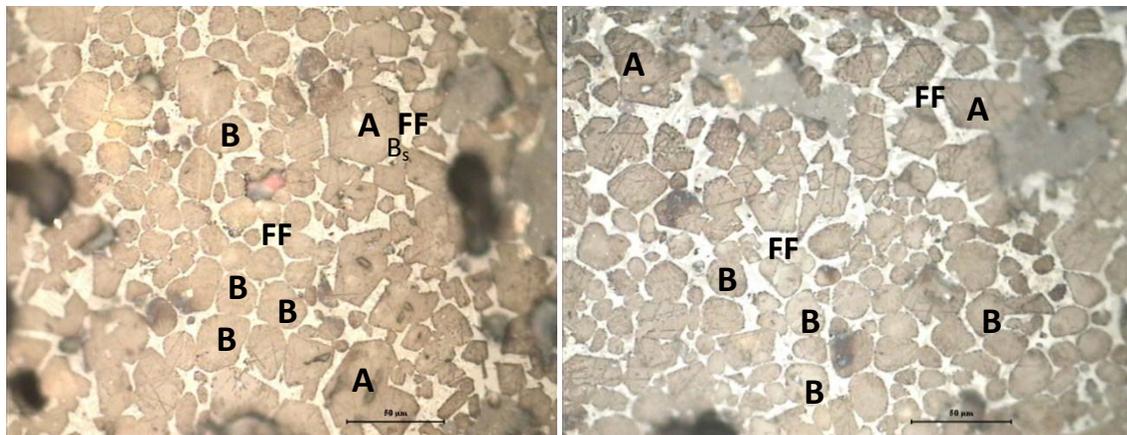


Figura 2.40. Micrografía del clinker C-6 (x50 aumentos)

En el caso del clinker C-5, la fase belita se podría identificar, bien, como Belita tipo I, cristales redondeados con estructura laminar, con grupos de estrías intersectados, que podría corresponder a una inversión del polimorfo α $-C_2S$ o un maclado polisintético en inversión α' en β $-C_2S$; o bien, como Belita tipo II, cuyos cristales redondeados tienen grupos de estrías paralelas. En cuanto a los cristales de fase Alita (A) aparecen más pequeños que en el clinker 1, con tamaños que van desde las 30 μm a las 15 μm , con secciones rectangulares y hexagonales, con ángulos de 90° y 120°, respectivamente.

En el caso del clinker C-6, se observan cristales de fase alita (A) con tamaños de unas 23 μm , principalmente con secciones hexagonales, cabe destacar la presencia de fase

belita secundaria (B_s) en los bordes de un cristal de Alita, probablemente relacionado con el proceso de enfriamiento del clínker. Los cristales de fase belita, todos ellos redondeados, con tamaños de entre 22-10 μm , podrían identificarse con una Belita tipo II y III, algunos de ellos sin microestructura interna definida y otros con grupos de estrías paralelas.

En ambas Figuras 2.39 y 2.40, se observa la fase intersticial de color blanco que corresponde a las fases C_3A y C_4AF (FF), embebida en toda la microestructura.

2.10.2. Estudio Microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Rayos X (SEM/EDX)

Los resultados obtenidos del estudio de los clínkeres, C-1, C-2, C-5 y C-6, a través de la microscopía óptica de luz reflejada, hacen pensar en la existencia de diferentes tipos de silicatos cálcicos, o con diferentes morfologías, así como de fase fundente con diferente composición; por ello, se decidió realizar un estudio más exhaustivo de la microestructura y la composición de los mismos mediante microscopía electrónica de barrido (backscattering) y microanálisis de Rayos X (BSEM/EDX).

En la Figuras 2.41, 2.42, 2.44, 2.45, 2.46 y 2.47, se muestran las micrografías obtenidas por Backscattering (BSEM) para los cuatro clínkeres después del proceso de clinkerización, en las condiciones que aparecen recogidas en la Tabla 2.18.

Tabla 2.18. Características de cuatro parámetros del horno y del Peso Litro de los clínkeres C-1, C-2, C-3, C-4.

Fecha	Designación	Peso Litro	T-1 (°C)	T-2 (°C)	T-3 (°C)	NO _x
Noviembre 2008	Clínker 1	1400	1438	1106	107	1538
	Clínker 2	1300	1386	1015	99	1112
Septiembre 2010	Clínker 5	1370	1422	1069	93	1304
	Clínker 6	1290	1356	999	75	1254

T-1: Temperatura Zona Sinterización del Horno T-2: Temperatura Aire Secundario Entrada Enfriador
T-3: Temperatura clínker después enfriador NO_x: Análisis de NO_x entrada del Horno

Nota: los valores del horno de los clínkeres 1 y 2, son valores medios estimados con clínkeres que se han fabricado con características similares.

En las micrografías realizadas en las Figuras 2.41, 2.42, 2.45 y 2.47, se observan las fases cristalinas: silicato tricálcico o Alita (A) y silicato bicálcico o Belita (B), junto con la fase fundente ferrito-aluminato tetracálcico y aluminato tricálcico y cal libre, en los clínkeres C-1, C-2, C-5 y C-6. Los microanálisis de rayos X, permiten conocer las composiciones exactas de todos los componentes determinados mediante microscopía electrónica.

En el clinker C-1, Figura 2.41, se puede ver grandes cristales angulares de Alita (A) bien definidos, con secciones rectangulares y hexagonales, con ángulos de 90° y 120° , respectivamente. Estos cristales coexisten con grupos de cristales de menor tamaño, pertenecientes a la fase belita (B).

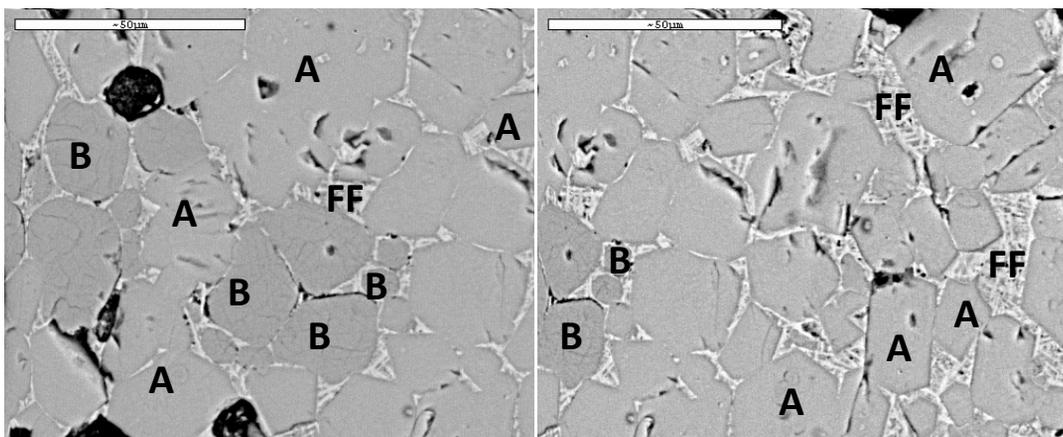


Figura 2.41. Micrografía del clinker C-1 (x 1000 aumentos)

Los microanálisis de rayos X del clinker C-1, de las diferentes adquisiciones que se han realizado, aparecen recogidas en la Tabla 2.19. Como se puede ver, la fase Alita tiene una composición media de Si/Ca de 0,34, cercana a la teórica de 0,33. En cuanto a la fase belita, también está próxima a la teórica de 0,5; y para la fase C_4AF , la relación Fe/Ca tiene valores de 0,25, próximos al teórico, y Al/Ca de 0,5, mayor del teórico, debido a la coexistencia de fase C_3A y C_4AF . Los microanálisis del C-1, Figura 2.41, se recogen en la Tabla 2.19.

Tabla 2.19. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-1

Clínker C-1			
	Si/Ca	Al/Ca	Fe/Ca
Alita	0,349	0,027	0,009
	0,350	0,008	0,007
	0,341	0,025	0,015
	0,349	0,041	0,019
	0,333	0,062	0,027
Media	0,344	0,033	0,015
Belita	0,471	0,038	0,014
	0,496	0,023	0,012
	0,491	0,026	0,014
	0,490	0,030	0,017
	0,497	0,023	0,015
	0,488	0,025	0,013
	0,495	0,019	0,012
	0,459	0,065	0,032
	0,486	0,037	0,021
Media	0,486	0,032	0,017
Ferrito	0,102	0,544	0,262
	0,112	0,535	0,222
	0,155	0,487	0,265
	0,097	0,539	0,259
Media	0,116	0,526	0,252

En la Figura 2.42, aparecen las micrografías del clínker C-2, al igual que ocurría con la microscopía óptica, Figura 2.38, la microestructura es menos definida. Los cristales de Alita (A) presentan bordes redondeados perdiendo su carácter angular; en cuanto a los cristales de Belita (B), se observan dos tipos de Belita que podrían identificarse como Belita dendrítica (B_d) con salientes en los bordes del cristal, y una Belita con estructura más laminar, de tipo I. Esta microestructura está relacionada con las temperaturas de enfriamiento de este clínker, donde la temperatura de aire secundario a la entrada del enfriador es de unos 1000°C , frente a los 1100°C que se alcanzan en el clínker C-1. Los microanálisis de rayos X, de las diferentes adquisiciones que se han realizado,

aparecen recogidas en la Tabla 2.20. Como se puede ver, la fase Alita tiene una composición media de Si/Ca de 0,36, más alejada de la teórica de 0,33 que el clínker C-1. En cuanto a la fase belita, es prácticamente la teórica de 0,5; y para la fase C_4AF , la relación Fe/Ca tiene valores superiores al teórico de 0,25, llegando a 0,28; y Al/Ca de 0,5, mayor del teórico, debido a la coexistencia de fase C_3A y C_4AF , hecho que también se observaba en el C-1. De la Figura 2.42, se recogen los microanálisis del clínker C-2, que aparecen en la Tabla 2.20.

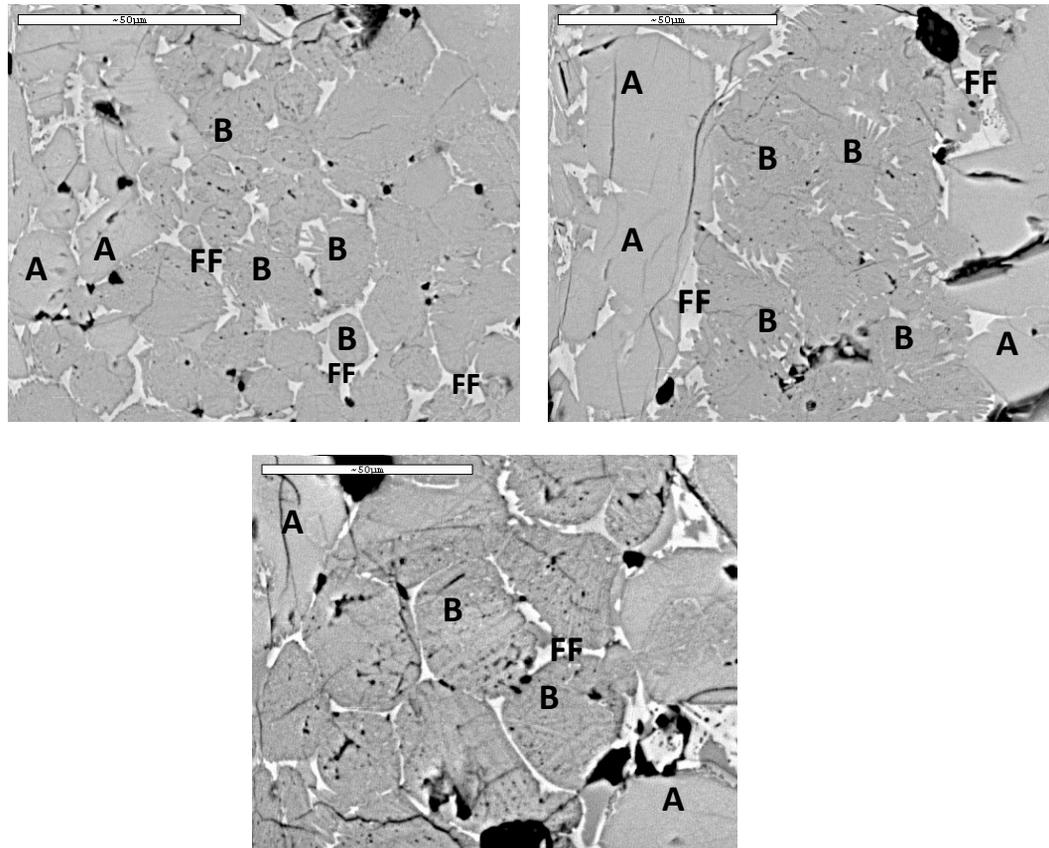


Figura 2.42. Micrografía del clínker C-2 (x1000 aumentos)

Tabla 2.20. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-2.

Clínker C-2			
	Si/Ca	Al/Ca	Fe/Ca
Alita	0,351	0,014	0,007
	0,378	0,014	0,009
	0,360	0,009	0,007
	0,358	0,011	0,009
	0,357	0,001	0,005
	0,350	0,033	0,012
Media	0,359	0,014	0,008
Belita	0,429	0,027	0,018
	0,509	0,030	0,019
	0,543	0,000	0,008
	0,509	0,038	0,012
	0,543	0,000	0,007
	0,485	0,073	0,023
Media	0,503	0,028	0,014
Ferrito	0,104	0,520	0,293
	0,117	0,489	0,281
Media	0,111	0,504	0,287

En el clínker C-2, se observó mayor cantidad de aglomerados de Cal libre (C) junto con impurezas, cuyos análisis de EDX, mostraron la presencia de sulfatos alcalinos (S) en este clínker, tal y como se aprecia en la Figura 2.43.

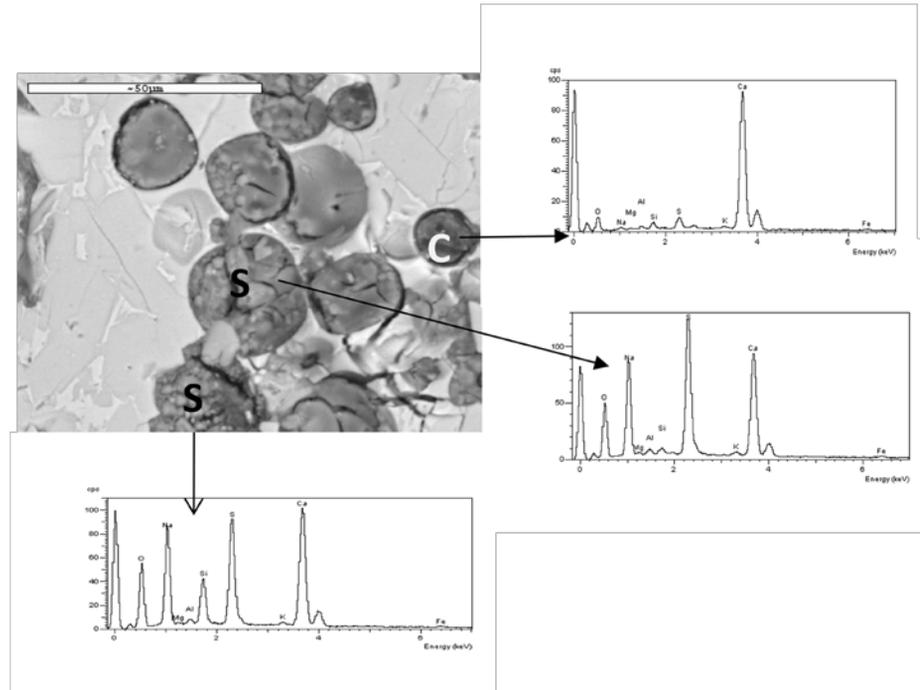


Figura 2.43. Micrografía del Clínker C-2 (x1000 aumentos). Grupo de cristales de Cal Libre (C) y Sulfatos Alcalinos (S).

En el clínker C-5, Figura 2.44, aparece un aspecto general de la microestructura a 200 aumentos, donde se observan pequeños grupos de fases que podrían parecer impurezas. Ampliando esta zona a 1000 aumentos, se analizan esos grupos, y corresponden a Cal Libre.

En la misma Figura 2.44, también existen dos zonas bien diferenciadas, donde aparecen la fase Alita y Belita. En la Figura 2.45, se muestra un detalle de la microestructura del clínker C-5, donde se observan grandes cristales de fase Alita (A) con secciones rectangulares, cuyos análisis se presentan en la Tabla 2.21, y que corresponden a una relación Si/Ca de 0,36. En cuanto a los cristales de fase belita (B), estos aparecen con poca microestructura interna, cuyas relaciones Si/Ca tiene valores de 0,52 un poco alejada de la teórica de 0,5. En cuanto a la fase C_4AF , esta fase está más enriquecida en hierro que los clínteres C-1 y C-2, dando valores de Fe/Ca de 0,49, sin embargo los valores de la relación Al/Ca son de 0,29, Tabla 2.21, más cercanos a la teórica del ferrito aluminato tetracálcico de 0,25.

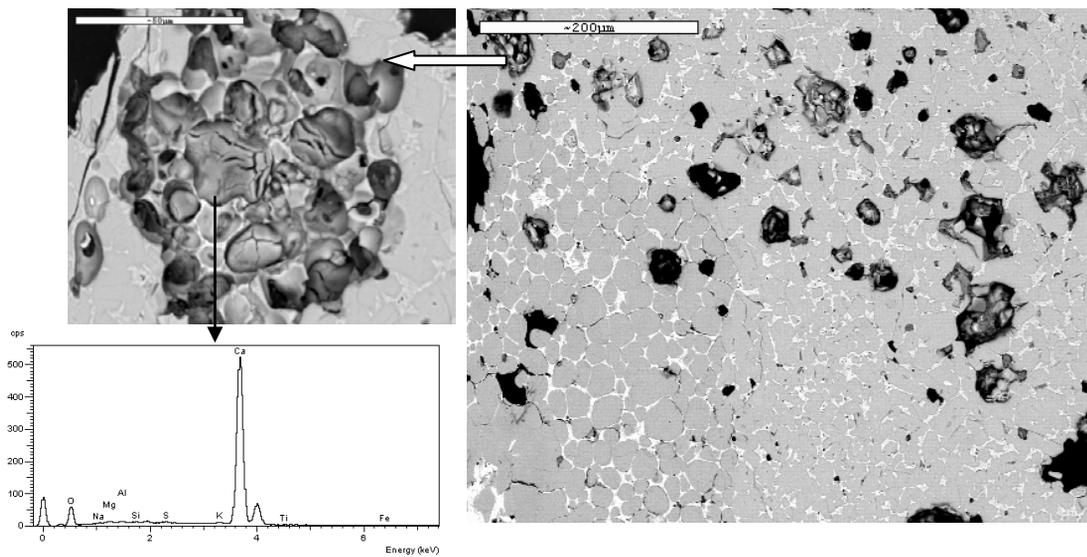


Figura 2.44. Micrografía del aspecto general del clinker C-5 (x200 aumentos). A la izquierda, zona ampliada con gran cantidad de Cal Libre (x1000 aumentos)

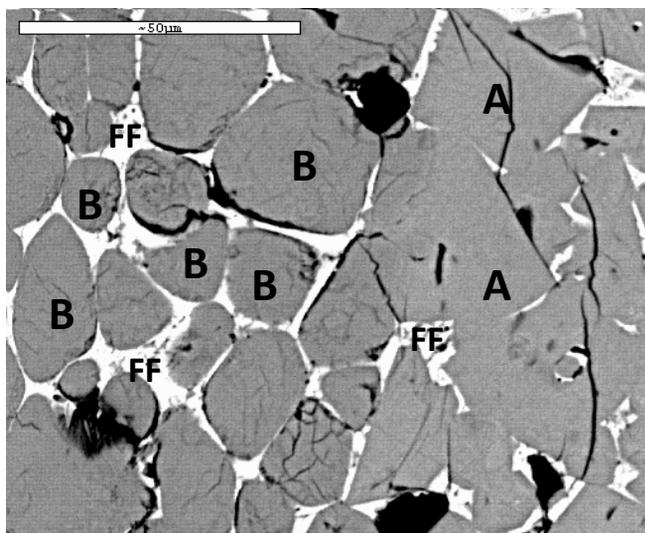


Figura 2.45. Micrografía del clinker C-5 con sus fases mayoritarias: A (alita), B(belita) y FF (fase fundente) (x1000 aumentos).

Tabla 2.21. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-5.

Clínker C-5			
	Si/Ca	Al/Ca	Fe/Ca
Alita	0,361	0,000	0,008
	0,363	0,000	0,008
	0,356	0,000	0,011
Media	0,360	0,000	0,009
Belita	0,519	0,005	0,027
	0,514	0,000	0,028
	0,530	0,000	0,027
	0,529	0,003	0,027
Media	0,523	0,002	0,027
Ferrito	0,121	0,321	0,479
	0,125	0,261	0,491
Media	0,123	0,291	0,485

En la Figura 2.46, se muestra el aspecto general del clínker C-6 de una muestra recogido a 200 aumentos. Se observa un gran número de impurezas en toda la masa, este hecho puede ser debido a la menor temperatura de clinkerización empleada que en este caso ha alcanzado 1356°C y a la menor temperatura del aire secundario entrada enfriador, de 999°C. Una ampliación de esas zonas, aparece en la misma Figura 2.46, cuyo microanálisis de Rayos X corresponde a la Cal libre. Una ampliación de la microestructura del clínker, Figura 2.47, permite identificar, cristales de Alita (A) con diferentes tamaños, la mayor parte de ellos sin una geometría bien definida, aunque sí se detectan pequeños cristales con secciones hexagonales y ángulos de 120°, con relaciones Si/Ca de 0,34. En cuanto al aspecto de los cristales de Belita (B), éstos se presentan como grupos de cristales de Belita tipo II, con estrías paralelas y cuyas relaciones Si/Ca son de 0,5. Al igual que en el clínker C-5, la fase C₄AF, está más enriquecida en ión hierro que los clínkeres C-1 y C-2, dando valores de Fe/Ca de 0,49, sin embargo los valores de la relación Al/Ca son de 0,29, más cercanos a la teórica del ferrito aluminato tetracálcico de 0,25. De la Figura 2.47, se recogen los microanálisis del clínker C-6, que aparecen en la Tabla 2.22.

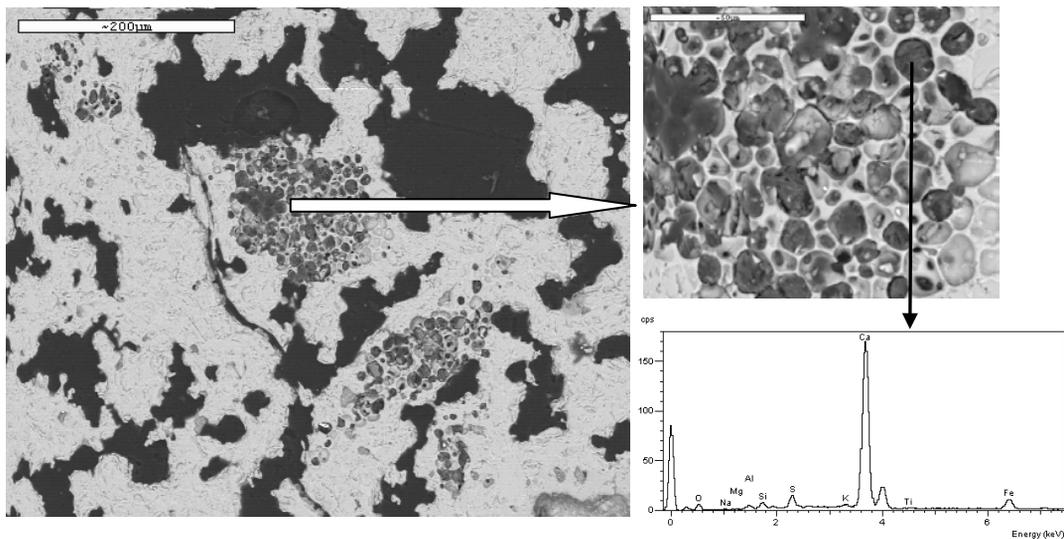


Figura 2.46. Micrografía del aspecto general del clinker C-6 (x200 aumentos). A la derecha, zona ampliada con gran cantidad de cal libre (x1000 aumentos).

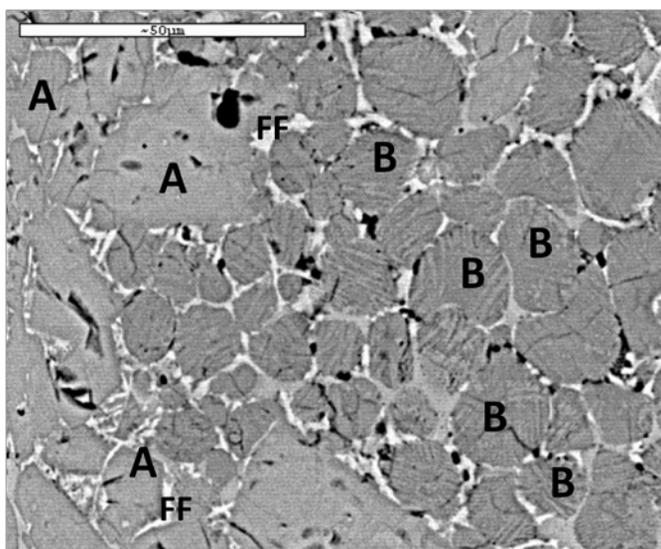


Figura 2.47. Micrografía del clinker C-6 donde se aprecian con sus fases mayoritarias: A (alita), B(belita) y FF (fase fundente) (x1000 aumentos).

Tabla 2.22. Resultados de los microanálisis de Rayos-X para el C-6

Clínker C-6			
	Si/Ca	Al/Ca	Fe/Ca
Alita	0,343	0,020	0,012
	0,346	0,018	0,009
	0,350	0,007	0,007
	0,352	0,007	0,006
	0,322	0,109	0,037
	0,349	0,010	0,008
Media	0,344	0,029	0,013
Belita	0,461	0,084	0,038
	0,484	0,042	0,019
	0,510	0,016	0,013
	0,502	0,024	0,013
	0,521	0,009	0,010
	0,498	0,047	0,013
Media	0,496	0,037	0,018
Ferrito	0,154	0,430	0,282
	0,192	0,416	0,215
	0,134	0,475	0,281
Media	0,160	0,440	0,260

Los principales resultados de los microanálisis individuales efectuados en diferentes zonas de las muestras se representan en las Figuras 2.48 y 2.49, como relaciones atómicas de Si/Ca frente Al/Ca y de Fe/Ca frente Al/Ca. En esta imagen se incluyen las relaciones atómicas ideales de los compuestos cristalinos mayoritarios del clínker y detectados por difracción de rayos X, como son Alita (Ca_3SiO_5) (C_3S), Belita (Ca_2SiO_4) (C_2S), Ferrito Aluminato Tetracálcico (C_4AF) y Aluminato Tricálcico (C_3A). En todos los clínkeres estudiados, los valores de las relaciones atómicas Al/Ca y Si/Ca se agrupan alrededor de los valores teóricos de las fases mayoritarias C_3S y C_2S , lo que indica valores similares de ambas relaciones atómicas y confirman los cristales que se muestran en las micrografías descritas. Los valores de estas relaciones que se alejan de las teóricas de Alita y Belita, tienen bajas relaciones Si/Ca y altas relaciones Al/Ca, que corresponderían a la fase fundente: C_4AF y C_3A .

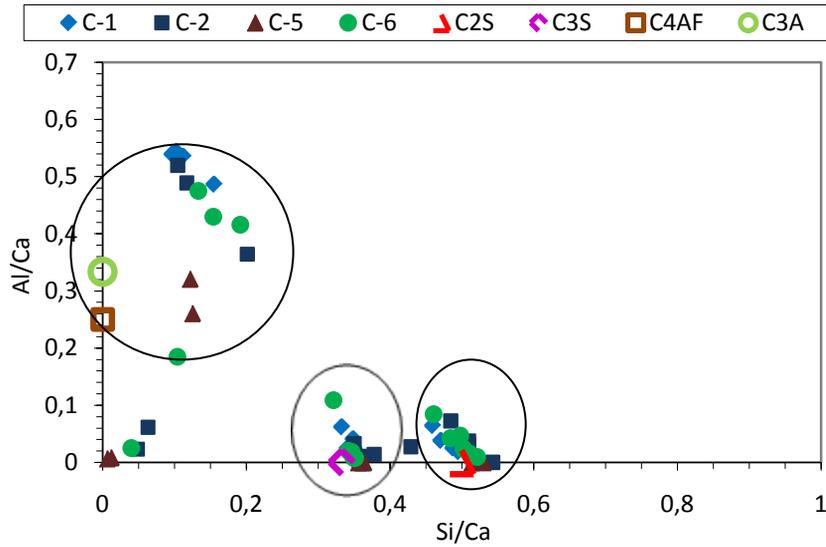


Figura 2.48. Relaciones atómicas de Al/Ca vs Si/Ca de los clínkeres C-1, C-2, C-5 y C-6

En la Figura 2.49, se presentan las relaciones atómica de Fe/Ca frente Al/Ca de los cuatro clínkeres. En todos los clínkeres estudiados, los valores de las relaciones atómicas Al/Ca y Fe/Ca se agrupan alrededor de los valores teóricos de la fases C_4AF , excepto el clínker C-5, que tiene gran cantidad de ión Fe frente al resto de iones, y produce un desplazamiento de la relación Fe/Ca a valores mayores del teórico de 0,25.

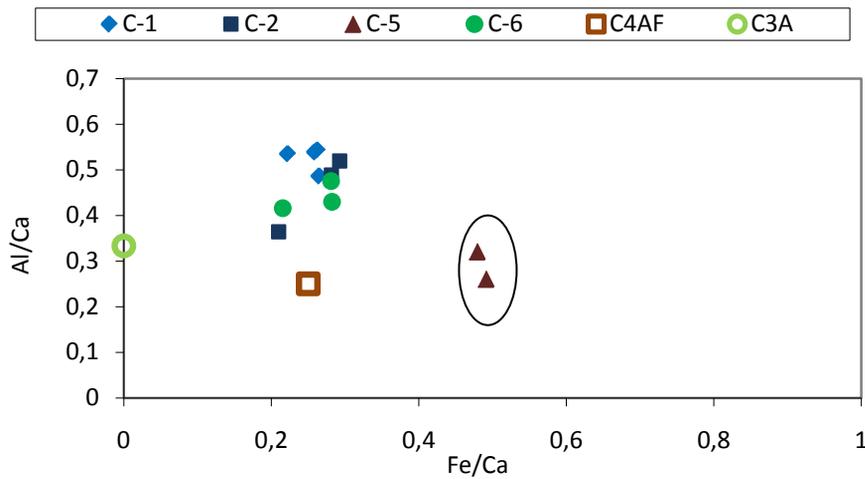


Figura 2.49. Relaciones atómicas de Al/Ca vs Fe/Ca de los clínkeres C-1, C-2, C-5 y C-6

Como se ha observado con los ensayos realizados, los resultados en la microestructura obtenidos en los clínkeres C-5 y C-6 (septiembre de 2010), son diferentes a las muestras de noviembre de 2008, denominados C-1 y C-2; esto puede ser debido a la disminución en la Temperatura de clinkerización en ambas épocas, con una variación de la Temperatura media de 1412°C para el C-1 y C-2, a 1389°C para el C-5 y C-6. En cuanto a la formación de la fase belita, el tipo de fase belita identificada en los diferentes clínkeres, está íntimamente relacionado con la disminución en las temperaturas de aire secundario, que se ha rebajado una media de 100°C, y de la temperatura del clínker a la salida del enfriador, donde se ha pasado de 107°C a 75°C, en los últimos casos.

Con estas premisas y como se ha presentado en la Tabla 2.13, en el caso de los clínkeres C-7 y C-8, donde se ha rebajado la temperatura de clinkerización hasta 100°C y las temperaturas de aire secundario entrada enfriador hasta 150°C. Estos hechos afectarán de manera importante a la formación y aspecto de las fases mayoritarias, por lo que su seguimiento mediante estas técnicas microscópicas es de gran importancia.

2.10.3. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Las muestras de clínker han sido analizadas mediante espectroscopia de IR y se han obtenido los espectros de absorción que se recogen en la Figura 2.50. Se puede ver que se han añadido los clínker 7 y 8, cuyas condiciones de fabricación se han optimizado al final de este estudio, estando su temperatura de sinterización en valores de 1312°C y 1307°C, respectivamente.

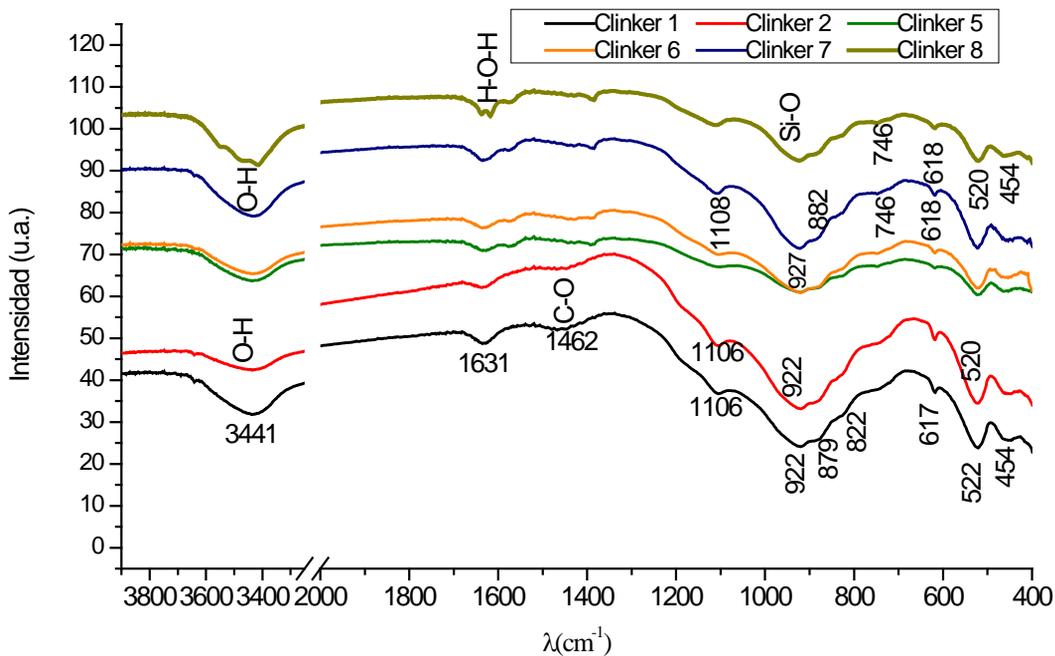


Figura 2.50. Muestras de clínker mediante análisis de espectroscopia de IR

Como primera valoración, es importante señalar que no se observan diferencias significativas entre todas las curvas, lo que indica que tienen una composición molecular similar. Analizando con más detalle la estructura de bandas, destaca por ser la más intensa la situada en un número de onda en torno a 920 cm^{-1} . Esta banda de absorción corresponde a la tensión asimétrica del enlace Si-O en los silicatos que forman el clínker, fundamentalmente el C_3S y C_2S (Gadsden et al. 1975). De manera coherente, se observan bandas de absorción en torno a 520 y a 462 cm^{-1} que se asocian a las vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O.

Por otro lado, se aprecia claramente la absorción en números de onda del orden de 3430 y 1630 cm^{-1} , que corresponden a la vibración del enlace O-H y a la deformación de H-O-H en agua “libre”, respectivamente (Nyquist et al. 1971). La presencia de este tipo de enlace, se debería, a la existencia de agua libre como consecuencia del fenómeno de meteorización que puede sufrir el clínker por el almacenamiento prolongado del mismo en la fábrica.

La presencia de aluminatos queda reflejada en las bandas débiles, pero bien definidas, que presentan los espectros alrededor de 746 y 617 cm^{-1} y que se asignan a “C₃A” y a la deformación de O-Si-O/O-Al-O, respectivamente (Gadsden et al. 1975).

También resulta interesante señalar que las muestras analizadas no presentan una carbonatación significativa, ya que solo se observa una débil disminución de la señal del espectro en torno a 1430 cm^{-1} , rango en el que habitualmente se observa una fuerte absorción debida a los grupos CO_3^{2-} (Gadsden et al. 1975).

Se aprecia una absorción en números de onda del orden de 1106-1108 cm^{-1} , que puede corresponder a la vibración de tensión del enlace S-O del grupo sulfato (SO_4^{2-}) unido a iones alcalinos como el sodio y el potasio (Gadsden et al. 1975).

2.10.4. Espectrometría por Difracción de Rayos Láser. Determinación de la distribución granulométrica.

La distribución del tamaño de partícula es una de las características físicas que más afecta a la reactividad de cualquier sólido. El tamaño de partícula tiene una relación inversamente proporcional con la reactividad del material, es decir, al disminuir el tamaño de partícula (mayor finura), tanto mayor será la superficie externa reactiva de las mismas, lo que acelerará la reacción de cualquier proceso en el que esté implicado dicho material. En el caso del clínker y/o cemento Portland, ocurre algo similar, cuanto menor es el tamaño de partícula mejor es el resultado resistente.

La distribución volumétrica acumulada de los clínkeres de la fábrica, objeto del estudio, se midió mediante granulometría de rayos láser. Las muestras se molieron con la machacadora de mandíbulas que dispone el Laboratorio de la Fábrica. Para que fueran comparables estos resultados, se tendrían que haber molido las ocho muestras de clínker con las mismas características de la máquina de molienda, al ser imposible, por ser de años diferentes, lo más relevante de esta prueba es destacar la gran importancia del tamaño de grano para el fraguado del cemento y el comportamiento mecánico que se exige a un clínker. En la Figura 2.51, se muestran los resultados más relevantes obtenidos mediante esta técnica.

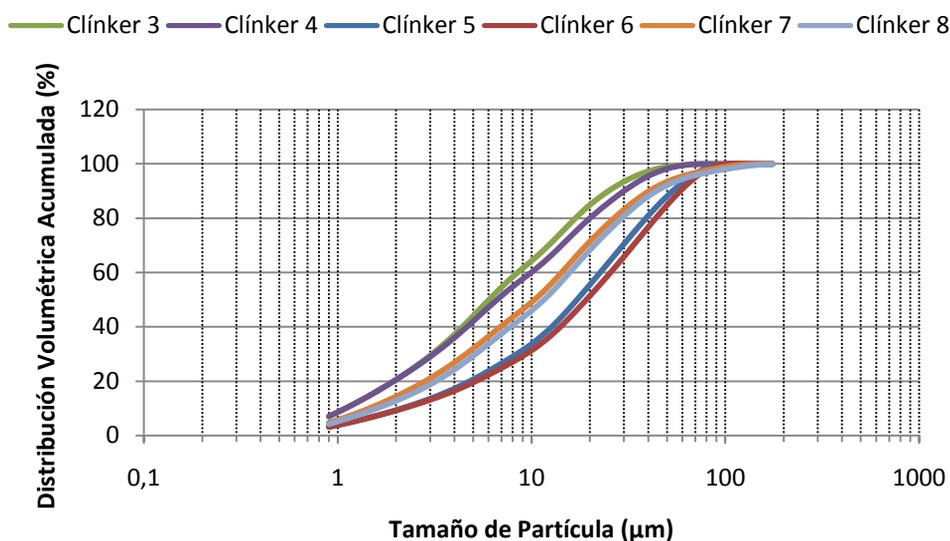


Figura 2.51. Distribución granulométrica del clínker

Se observa una distribución volumétrica agrupada en función del tiempo de ensayo, teniendo todos ellos el 90% de las partículas en valores entre 55-45 μm , observándose tres tendencias bien definidas, relacionados con los tres periodos objeto del estudio, desde el año 2009 a finales del 2010.

En la Figura 2.52, se ha representado un estudio más detallado de los principales tamaños de todos los clínker en estudio, reflejando claramente los tres periodos comentados.

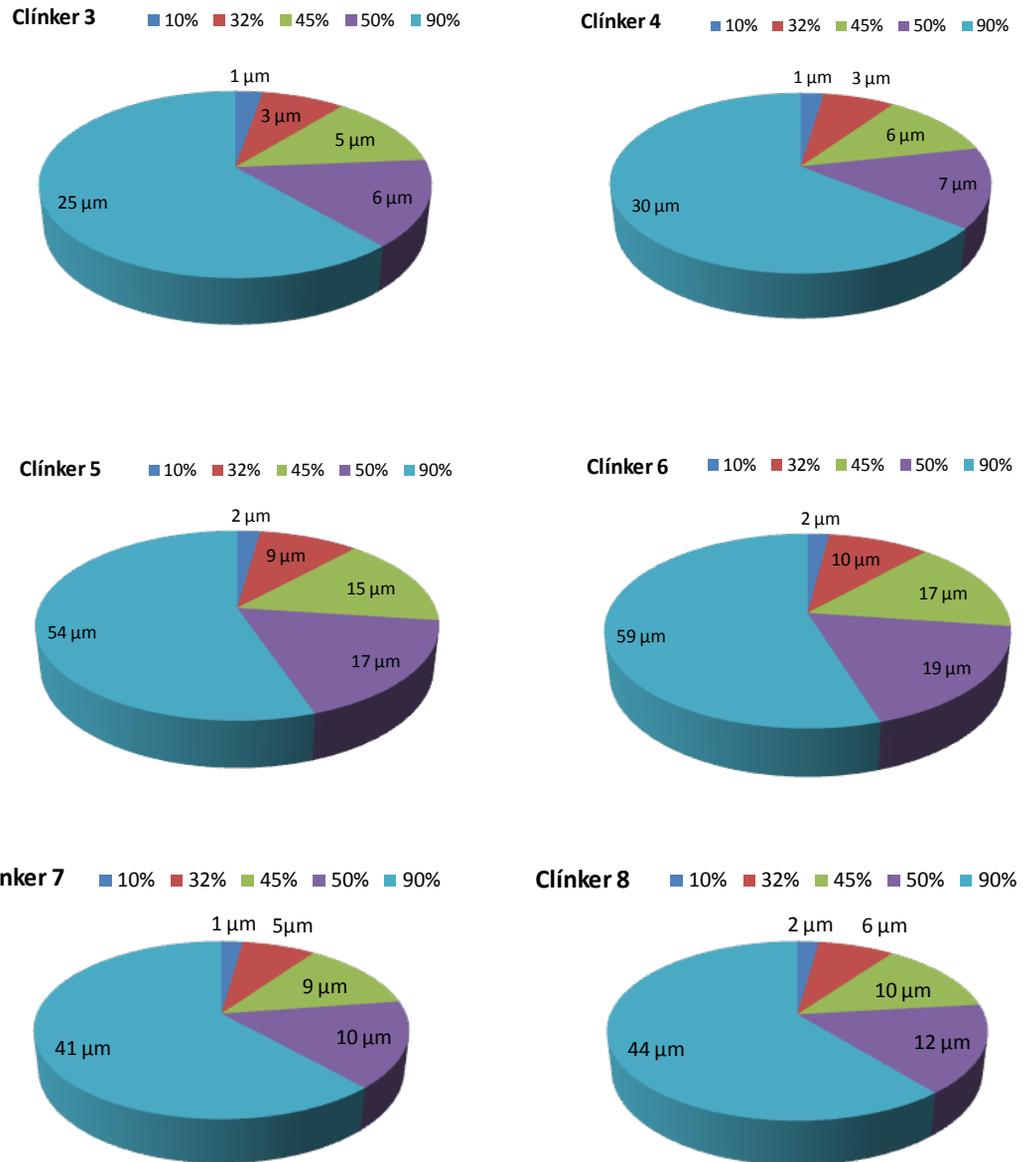


Figura 2.52. Distribución granulométrica de los clínkeres por granulometría de rayos láser

Los clínkeres C-3 y C-4, presentan una distribución de tamaño de partícula muy fino. Se puede ver que el 90% de las mismas tienen valores iguales o por debajo de las 30 μm, y

el 50% y 45%, en valores de 7 μm y 6 μm , respectivamente. Esta distribución afectaba al fraguado del cemento fabricado con este clínker y a la reología de las pastas de cemento.

El clínker C-5 y C-6, tiene el 90% de sus partículas en valores de 54 μm y 59 μm y el 50% de las mismas en valores de 17 μm y 19 μm . Este tamaño de las partículas, daría un comportamiento mecánico, diferente con las prestaciones mecánicas que se exigen para este tipo de clínker.

Se ha podido comprobar que el clínker correspondiente al periodo de Diciembre de 2010, denominados, clínker 7 y clínker 8 (C-7 y C-8), con un Peso Litro de 1300 y 1270, respectivamente, tienen una distribución del tamaño de las partículas que se acerca más a los tamaños más óptimos de un clínker Portland, que permitirá fabricar cementos tipo I (CEM I) y derivados, con altas prestaciones mecánicas. Tal y como se observa en la Figura 2.52, vemos que el 90% de las partículas está por debajo de 45 μm , y el restante 10% por debajo de las 10-12 μm . Analizando los parámetros del horno, con los que se han fabricado los clínkeres C-7 y C-8, se observa que han disminuido las temperaturas del aire secundario entrada enfriador y la del clínker después del enfriador llegando a valores medios de 970 $^{\circ}\text{C}$ y 60 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, consiguiéndose un clínker con un valor medio de S.C. de 96%, un contenido de Cal libre de 1, y una relación $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ de 9,8 y 11,7.

Así mismo, en la Figura 2.53, se presenta la densidad de distribución de tamaño de partícula de estos clínkeres. Todos los materiales presentan una distribución de densidad logarítmica con dos modas, en el caso de los clínkeres 3, 4, 7 y 8; y un solo máximo en el caso de los clínkeres 5 y 6.

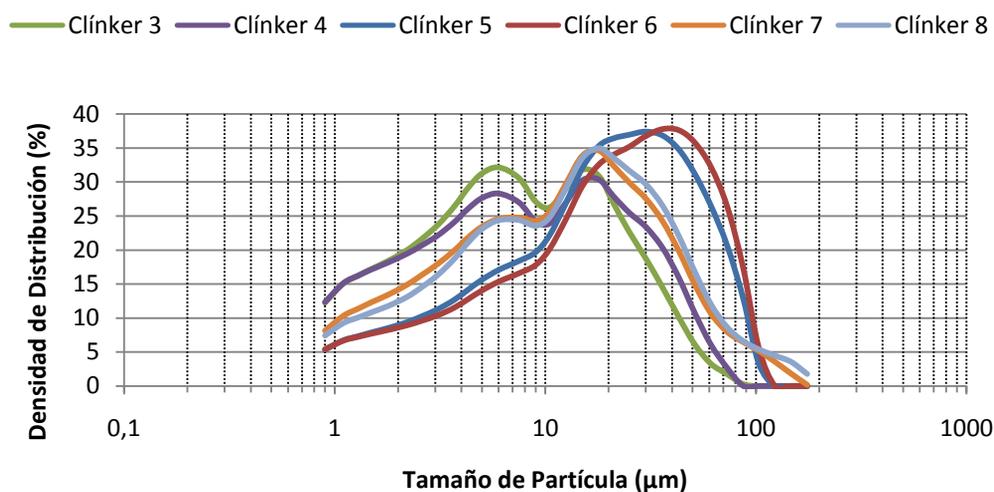


Figura 2.53. Distribución de la densidad del tamaño de partícula de los clínkeres de estudio

Para los clínkeres 3, 4, 7 y 8, las modas estarían en los intervalos, de 6 µm y 18 µm, mientras que en el caso de los clínkeres 5 y 6, presentan el máximo en el intervalo, 30 - 40 µm. Siendo más correcta la distribución de los clínkeres C-7 y C-8, para las prestaciones que se exigen.

A la vista de estos resultados y esta distribución granulométrica de los clínkeres, se profundizó más en el estudio de área específica BET-N₂ y volumen de microporo de estos clínkeres, mediante isothermas de adsorción-desorción, cuyos resultados se presentan en el apartado 2.10.5.

2.10.5. Isotermas Adsorción-Desorción de Nitrógeno. Determinación de la Superficie Específica BET-N₂

Mediante el empleo de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, se ha determinado la superficie específica y el volumen de los clínkeres, del 3 al 8. En las Figuras 2.54 y 2.55, se recogen los resultados obtenidos.

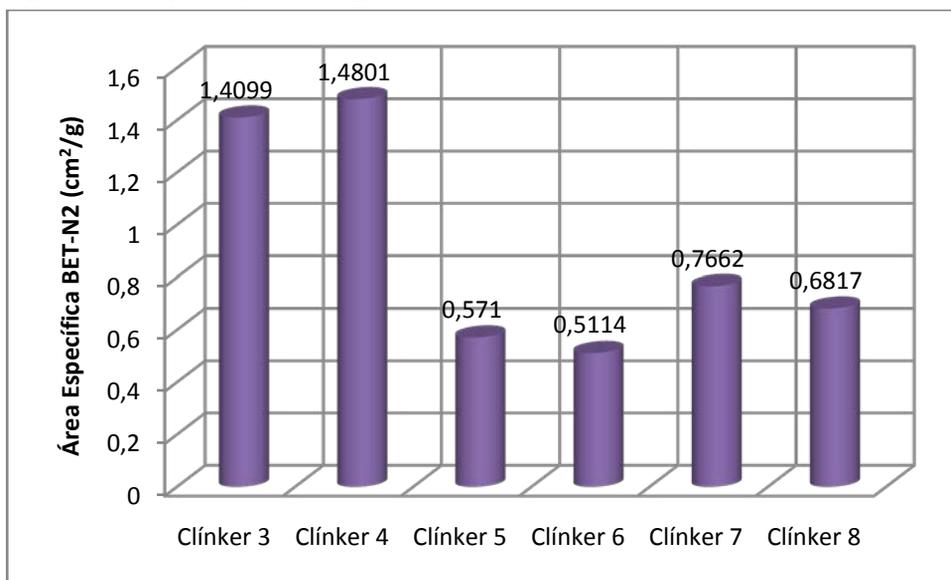


Figura 2.54. Superficie Específica BET-N₂ de diferentes periodos de estudio.

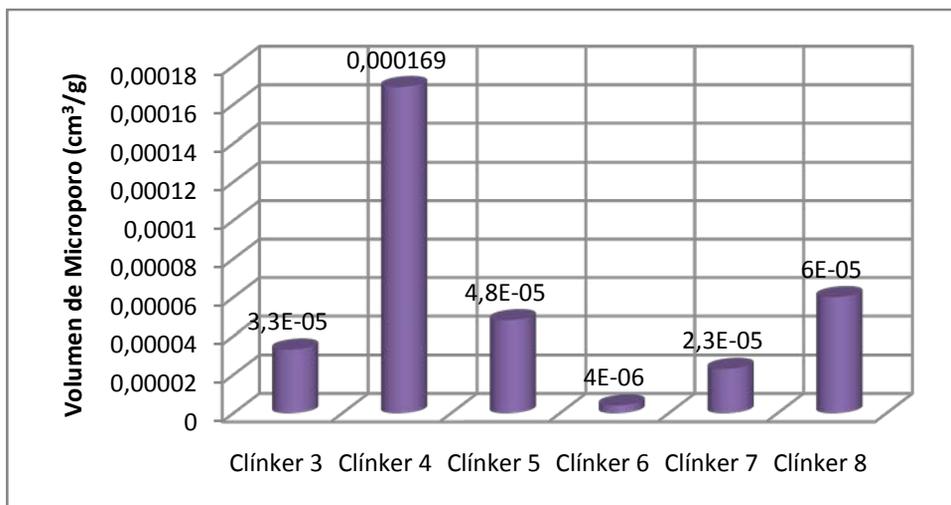


Figura 2.55. Volumen de Microporo de diferentes periodos de estudio.

De manera clara, se pueden observar tres conjuntos de valores del parámetro superficie específica BET-N₂, relacionada con los tres periodos de estudio aquí presentados. Los clínkeres 3 y 4, tienen los mayores valores de superficie específica BET-N₂, con valores que duplican al resto de clínkeres. Este hecho está íntimamente relacionado con la distribución volumétrica de estos clínkeres, que como se puede ver en la Figura 2.52, tiene el 90% de sus partículas en valores de 30µm, presentando los clínkeres de mayor finura de las muestras analizadas. Estos clínkeres tienen valores muy dispares del parámetro volumen de microporo, desde el clínker C-3 tiene un volumen de 0,000033 cm³/g y el clínker C-4 de 0,000169 cm³/g. Estas características del clínker C-4, junto con el alto contenido en Cal libre de un 2% del total, y con la menor relación C₃S/C₂S, obtenida por el método de Rietveld de 7,54; presenta los resultados menos idóneos para la construcción, comparándolos con las otras siete muestras de clínker analizadas.

Los clínkeres C-5 y C-6, tienen los menores valores de superficie específica BET-N₂, que explicarían la distribución volumétrica determinada en estos clínkeres; donde el 90% de sus partículas tenían valores por encima de las 54-59 µm, y presentaba una sola moda en su gráfica de densidad volumétrica. De nuevo, el parámetro, volumen de microporo, presenta valores poco significativos. Estos clínkeres se obtuvieron con una temperatura de clinkerización, alrededor de 1420°C; lo cual supone una mejora del proceso, aunque no sea lo más óptimo, la distribución granulométrica y el valor de la superficie específica BET-N₂, junto con los valores de la relación álcalis/sulfato, por debajo de 1.

En los clínkeres C-7 y C-8, se ha rebajado la temperatura de clinkerización y se han mejorado las temperaturas de aire secundario y de enfriamiento del clínker. De nuevo, el estudio de área específica está de acuerdo con los datos de granulometría laser; en este caso se alcanzan valores de área BET-N₂ intermedios entre los clínkeres anteriores en valores de 0,7 m²/g de media, clínkeres que tienen el 90% de sus partículas en tamaños cercanos a 45 µm y valores de relación Alita/Belita, cercanos a 4. En cuanto al volumen de microporo, se puede decir que el clínker C-7, tiene menor volumen que el C-8, con valores de 0.000023 cm³/g frente a 0.000060cm³/g.

Después de realizar estos ensayos, los clínteres C-7 y C-8, parecen los más óptimos en cuanto al proceso productivo y de calidad, de las ocho muestras analizadas.

2.11. Conclusiones parciales

1. Las **fases principales** elegidas para caracterizar el clinker utilizado en la Tesis Doctoral, son:

Parámetros celda	Alita Monoclónica M ₃ (ICSD 64759)	Belita Beta (ICSD 81096)
a (Å)	33.083	5.512
b (Å)	7.027	6.757
c (Å)	18.499	9.313
α (°)	90	90
β(°)	94.120	94.581
γ (°)	90	90

Las **fases secundarias**:

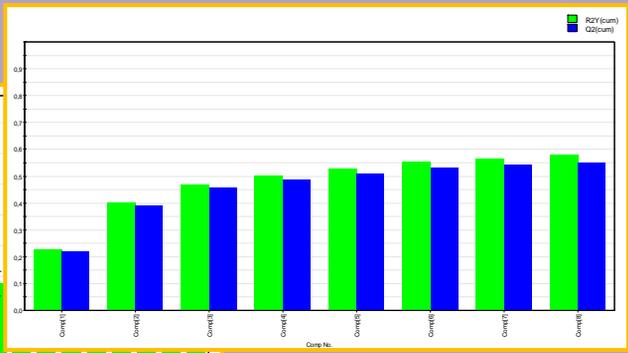
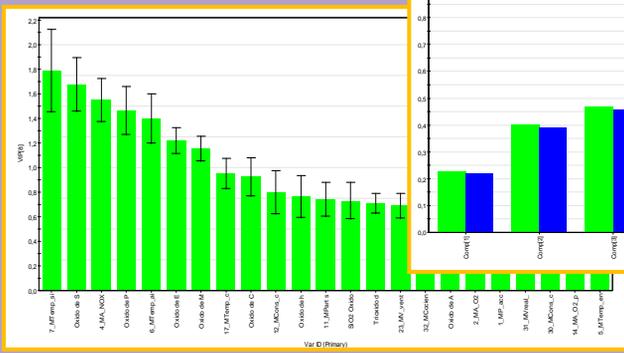
Parámetros celda	Aluminato tricálcico CI (ICSD 1841)	Ferritoaluminato tetracálcico(ICSD 97926)
a (Å)	15.263	5.349
b (Å)	15.263	5.566
c (Å)	15.263	8.219
α (°)	90	109.790
β(°)	90	108.988
γ (°)	90	89.999

Y la fase minoritaria:

Parámetros celda	Óxido de Calcio (ICSD 61550)
a (Å)	3.404
b (Å)	3.404
c (Å)	3.404
α (°)	60
β(°)	60
γ (°)	60

2. Se ha observado que para fases cristalográficas con porcentajes bajos, los resultados Rietveld no son fiables y se calculan por vía química. A partir del 3,5%, los resultados por ambas técnicas son similares, y el método Rietveld es perfectamente aplicable.
3. Se han estudiado ocho muestras de clínker, utilizando distintas técnicas, como son:
 - Fluorescencia y Difracción de rayos -X
 - Microscopio Óptico
 - SEM/EDX
 - Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)
 - Granulometría láser
 - BET (Superficie específica del clínker)

Después de realizar todos los ensayos se ha comprobado que existen diferencias en la morfología de las muestras y se ha realizado un estudio más exhaustivo de la microestructura, observando que estas diferencias están íntimamente relacionadas con la variación de Temperaturas de Sinterización y del Secundario entrada enfriador. Se observa una mejoría en los últimos clínkeres, debido a que en el avance del estudio, existe un mayor control del proceso y conocimiento del mismo.



CAPITULO III

Estudio Estadístico. Resultados

3.1. Introducción

Todos los parámetros de calidad y del horno, almacenados en la base de datos, se estudian empleando modelos estadísticos de análisis multivariante. Para ello, los datos se ordenan en forma de matrices con un bloque de variables predictoras (parámetros del horno), que se denomina bloque de variables X, y de variables respuesta (parámetros de calidad del clínker obtenido), que se denomina bloque de variables Y. Las filas de las matrices reflejan los resultados de las medidas en diferentes instantes de tiempo. Como consecuencia de la gran cantidad de variables y datos, las dimensiones de las matrices generadas son muy grandes: pueden tener miles de filas y varias decenas de columnas. Por esta razón, para intentar sacar conclusiones sobre las relaciones entre las variables, es necesario usar técnicas de reducción de datos y de reconocimiento de patrones (*“Pattern Recognition” o PR*), para poder extraer la información y obtener resultados concluyentes.

Aunque son múltiples las técnicas de análisis multivariante, en la presente tesis se emplea el método PLS (Partial Least Squares Projections to Latent Structures), es un método de proyección similar al PCA (Principal Component Analysis) que pretende reducir la dimensión de las matrices de datos originales, X e Y, intentando recoger en el menor número de componentes posible no sólo la variabilidad de las mismas por separado, sino también la covariabilidad, es decir la variabilidad de la componente X

que está relacionada con la componente Y, y que por lo tanto sirve para predecir Y como función de X.

La regresión PLS se originó alrededor de 1975 a partir de los trabajos de Herman Wold para la modelización de complicadas series de datos en términos de bloques de matrices (Robert W. Gerlach, et al. 1979). Desde entonces, ha experimentado mejoras, en gran medida introducidas por Svante Wold, con algoritmos más rápidos y adaptados al manejo de variables con datos perdidos, que han permitido su aplicación a gran cantidad de problemas de ciencia y tecnología (Wold, S., et al. 1987).

PLS es un método de proyección en estructuras latentes, porque partiendo de un amplio conjunto de variables originales, generamos un conjunto mucho más pequeño de variables respuesta, que son combinaciones lineales de las de partida. De esta forma, este método explica un máximo de covariabilidad entre el bloque de variables predictoras, X, y el de variables respuesta, Y. Las nuevas variables generadas reciben el nombre de “estructuras latentes”, y permiten simplificar en gran medida el tratamiento matemático y la interpretación de los resultados de la regresión Y como función de X; ya que toda la información contenida en los cientos e incluso miles de variables que componen los bloques X e Y, queda concentrada y proyectada, en unas pocas variables nuevas que contienen gran parte de la información que verdaderamente relaciona a X con Y. Además, gracias a la simplificación dimensional del problema original, el método PLS permite generar gráficos en los que se percibe claramente la estructura interna de relaciones entre las variables originales, tanto en X, como en Y, como en la relación que liga unas con las otras.

Además de la sencillez de interpretación de los gráficos obtenidos, el método PLS presenta otras ventajas importantes sobre las técnicas de regresión multivariante clásicas, ya que está especialmente diseñado para trabajar con datos que presentan un alto nivel de ruido, colinealidad, e incluso permite trabajar con variables incompletas en las que faltan las observaciones de un número considerable de individuos (Eriksson et al. 2006).

En la Figura 3.1, se representa la terminología más habitual en un problema de regresión PLS, con K variables predictoras con las que queremos predecir los resultados recogidos en las M variables respuesta, contando con un número N de observaciones en ambos bloques. Las observaciones pueden ser muestras de compuestos químicos, lotes de un proceso de lotes, individuos biológicos o, como en nuestro caso, toda una secuencia temporal con los parámetros del horno donde se produce el clínker. Las variables X , conocidas como factores o predictores, pueden ser, por ejemplo, los resultados de la lectura de diferentes sensores, sondas, pirómetros y mecanismos en un proceso. Las variables Y , también llamadas respuestas, son a menudo recogidas para reflejar propiedades de muestras, rendimientos, y en nuestro caso la calidad del clínker del proceso.

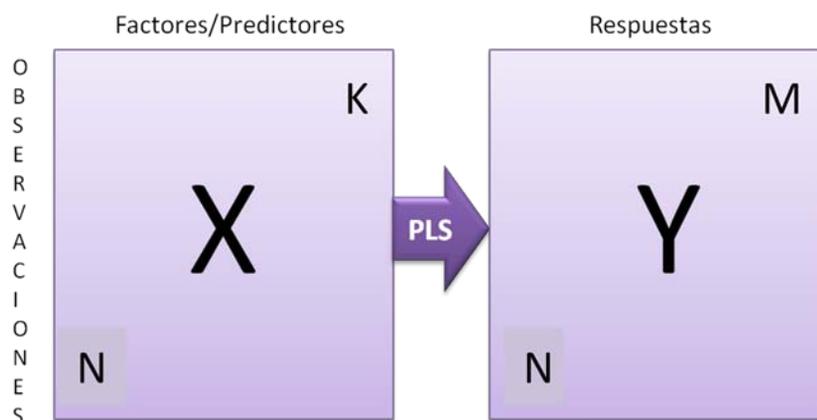


Figura 3.1. Terminología usada en PLS

Además de la regresión PLS comentada, existe una variante muy utilizada que es el PLS-DA (Partial Least Squares Projection Latent Structures – Discriminant Analysis). Se trata de una regresión PLS destinada a la clasificación de los individuos de la muestra en diferentes categorías o clases; es decir, a realizar un análisis discriminante. En este caso, la variable respuesta, la que se intenta predecir, contiene simplemente la clase a la que pertenece cada individuo, y el modelo matemático intenta predecir dicha clase tanto para los individuos en los que ya se conoce de partida como para aquellos otros de los que no se sabe su clasificación. El PLS-DA es un método supervisado de clasificación, es decir, previamente hay que generar un modelo con aquellos individuos

de los que se conoce la clase con el objetivo de que ese modelo sirva para predecir lo que sucede con otros individuos en los que se desconoce. A lo largo del presente trabajo se utilizarán tanto PLS como PLS-DA

Históricamente, la metodología PLS ha tenido éxito en tres áreas de aplicación. Estas áreas son:

- i. Modelización de las relaciones cuantitativas estructura-actividad (QSAR)
- ii. Calibración multivariante
- iii. Monitorización del proceso y optimización

En la monitorización de procesos, la modelización PLS se usa para encontrar relaciones entre las variables medidas en el proceso (X) en N momentos temporales (N observaciones) y los correspondientes valores de las “variables resultado” (Y).

No hay una aplicación directa de métodos estadísticos al estudio que estamos realizando, donde se correlacionan los parámetros del horno con los de calidad del clínker. Algunos autores han aplicado técnicas de análisis de datos multivariantes, (Svinning et al. 2010) especialmente análisis por regresión PLS, para predecir la resistencia a compresión del clínker Portland a partir de su mineralogía.

3.2. Pretratamiento de datos

Como en cualquier aplicación analítica de datos, los datos son normalmente pre-procesados antes de usar la regresión PLS. Esencialmente, el pretratamiento o preprocesado aplicado ha conestado de dos etapas:

1. Una primera etapa que se realiza empleando un programa especialmente diseñado para realizar cálculos con vectores y matrices, y que también tiene implementado todo un lenguaje propio de programación que permite realizar aplicaciones que aprovechan su gran potencial: Matlab® versión 7.0.1 para Microsoft Windows (Mathworks, Natick, MA, USA). En nuestro caso, se ha utilizado para generar de forma automática, las medias de los parámetros de

entrada (horno), obtenidas para cada intervalo temporal en el que tan sólo tenemos una medida de los parámetros de calidad. Se utilizan 12 medidas de entrada por cada medida de calidad. Esto permite tener igual número de “observaciones” en el bloque X y en el bloque Y.

2. Una segunda etapa de pretratamiento realizada dentro del programa SIMCA-P+ (versión 12.0.0.0, Umetrics AB), que es el mismo que se utilizará para la realización de la regresión PLS y el PLS-DA. Consiste en que todas las variables (tanto las del bloque X como las del bloque Y) se transformen en una nueva variable adimensional que tenga una media igual a cero y una desviación típica igual a la unidad; es decir, se procede a realizar una tipificación de las variables. Al tipificar, a cada valor original de la variable se le resta la media de la misma (este proceso recibe el nombre de centrado de la variable), y posteriormente se divide entre la desviación típica de la variable original (este proceso recibe el nombre de escalado a unidad). Así, al trabajar con las nuevas variables tipificadas se garantiza que la regresión PLS no quedará afectada por la mayor o menor cuantía global de los valores de las variables, que tal vez son simplemente el producto de haberlas medido en unas u otras unidades (las nuevas son adimensionales y con media igual a cero), y también se garantiza que todas ellas van a tener una dispersión global homogénea (las variables transformadas tienen desviación típica igual a uno). Teniendo en cuenta lo anterior, en el modelo de regresión PLS todas las variables tipificadas tienen el mismo peso, en definitiva la misma importancia, a priori, y el peso final que cada predictor tipificado tendrá en el modelo de regresión dependerá únicamente de que su variabilidad tipificada de verdad esté relacionada con la variabilidad de las variables que intentamos predecir. Es decir, nos interesa la variabilidad correlacionada, la que de verdad es capaz de explicar el comportamiento de las variables resultado una vez tipificadas.

Otra forma interesante de ver un modelo de regresión PLS es plantearlo como, una vez realizada la disminución de la dimensión de los datos originales y obtenida su proyección en las nuevas variables latentes, se realizará un estudio

de correlaciones lineales entre las variables originales tipificadas y las nuevas variables latentes para determinar la influencia de cada una de ellas.

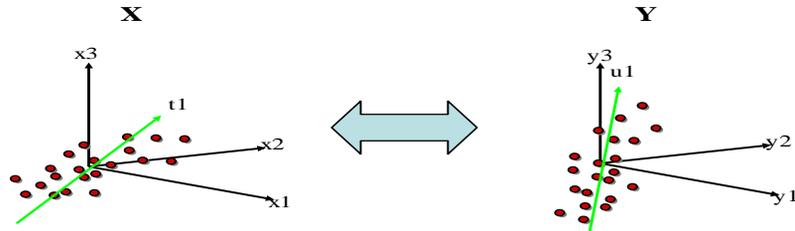
3.3. Regresión PLS

PLS es una forma de regresión multivariante que extiende los conceptos del PCA en problemas en los que se tiene una matriz de datos X , de variables de entrada, predictoras o también llamadas independientes (la independencia no es una condición matemática; el método puede manejar adecuadamente conjuntos de variables linealmente dependientes), y se pretende hacer una estimación de los valores de una serie de variables respuesta, también llamadas dependientes (de nuevo la dependencia o independencia al margen de la rigurosa definición de dependencia o independencia lineal), y expresadas en forma de matriz que se denomina Y . Para ello, se sigue un proceso similar al del PCA de generación de unas nuevas variables (ejes) en la dirección de máxima variabilidad de la nube de puntos, pero hay que tener en cuenta que ahora no interesan tanto las direcciones que explican un máximo de variabilidad de X , sino aquellas que explican la variabilidad relacionada con las variables que se pretenden predecir, contenidas en la matriz de variables dependientes Y ; es decir que ahora interesa la variabilidad de X que está relacionada con la variabilidad de Y . Para cuantificar esa covariabilidad, se utiliza la matriz de covarianza o su correspondiente matriz de correlaciones con variables tipificadas, de tal forma que, en términos matemáticos más precisos, el PLS busca las direcciones de máxima covariabilidad, las cuales vienen dadas por los autovectores de la matriz de covarianzas entre las variables de X y las de Y . En la Figura 3.2, se presenta el esquema seguido para llevar a cabo la regresión PLS.

ESQUEMA del PLS

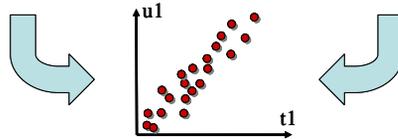
(1)

Dos conjuntos de datos en el espacio X y en el espacio Y

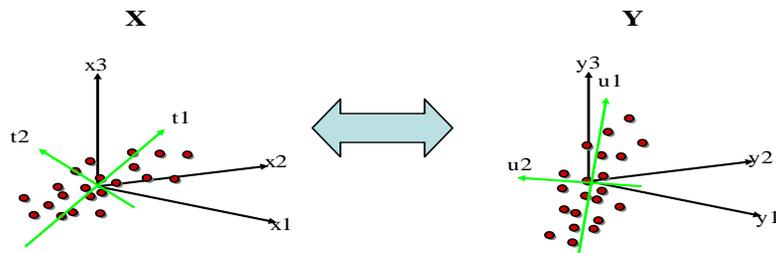


La 1ª componente del PLS :maximiza la *covarianza* entre X scores (t) and Y scores (u)
 • Buena representación de la relación entre X & Y (X-Y correlación)

Relación interna



(2)



La 2ª componente:
 • ortogonal a la primera componente y continúa maximizando la covarianza entre los scores X & Y
 • Describe la relación entre X & Y

Relación interna

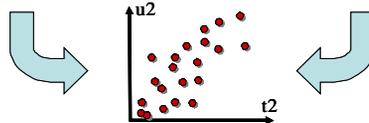


Figura 3.2. Esquema de la Regresión PLS

El método de regresión PLS genera una serie de direcciones (ejes) de máxima covariabilidad (si las variables han sido tipificadas, entonces la covariabilidad es igual a la correlación), de forma que cada individuo u observación presenta una puntuación (score), en cada uno de esos nuevos ejes, que en realidad son nuevas variables, combinación lineal de las de partida; y cada una de las nuevas variables se puede expresar como combinación lineal de las antiguas en forma de “cargas” (*Loadings*). Las Figuras 3.3 y 3.4, son un ejemplo de los gráficos más característicos e imprescindibles para interpretar los resultados obtenidos, con el modelo resultante.

En la Figura 3.3, el Score-Plot muestra un ejemplo de las relaciones entre grupos de individuos, es decir, cómo los individuos aparecen o no, agrupados en función de su similitud.

En la Figura 3.4, con la gráfica *Loadings-Plot* se pueden ver las relaciones entre variables, cómo están relacionadas y cuáles han tenido un mayor peso en las variables latentes y por tanto en el modelo de regresión. Los pesos son las contribuciones que cada una de las variables en ambos bloques, X e Y, han tenido en cada una de las nuevas variables latentes en las que se proyectan todos los puntos. Las w^* serían los pesos en el espacio de las X proyectado en dos componentes, y las c serían los pesos en el espacio de las Y proyectado también en dos componentes. Hay que tener en cuenta que en la regresión PLS hay una proyección de las X por un lado y otra de las Y por otro. Esas contribuciones, esas proyecciones, al haber tipificado las variables de partida, son en realidad las correlaciones de todas las variables con las variables latentes.

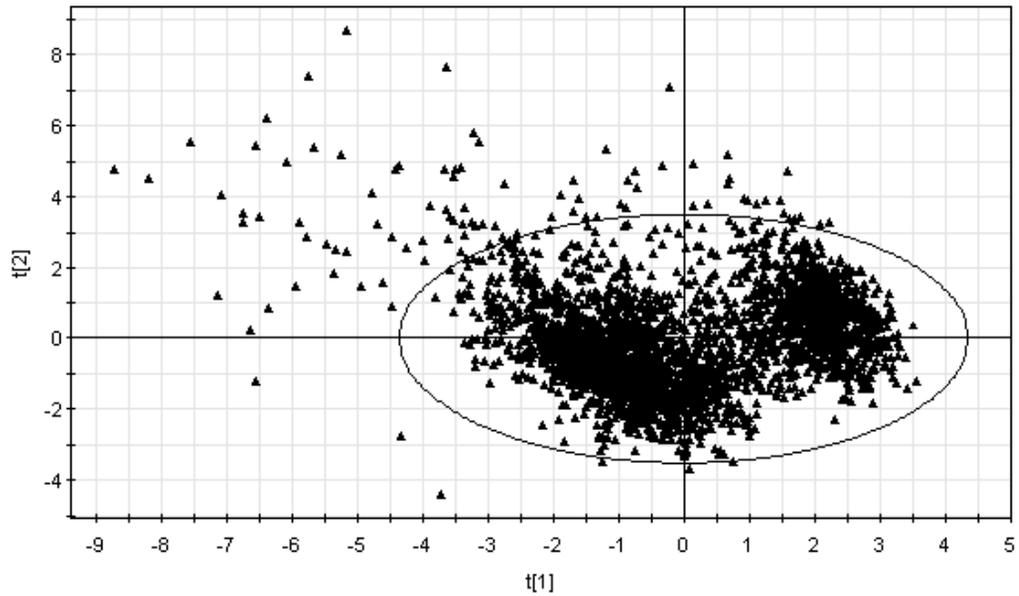


Figura 3.3. Gráfico Score-Plot, expresan las relaciones entre individuos.

En la Figura 3.4, se muestran las correlaciones positivas y negativas, que pueden existir entre los parámetros del modelo. La correlación será positiva cuando los parámetros estén más próximos entre sí (por ejemplo, el óxido de sodio de la alimentación con el óxido de sodio del clínker, señalados en amarillo). Y será negativa (color verde), cuando se encuentren en cuadrantes opuestos, como ocurre con los parámetros de calidad, Alita y Belita.

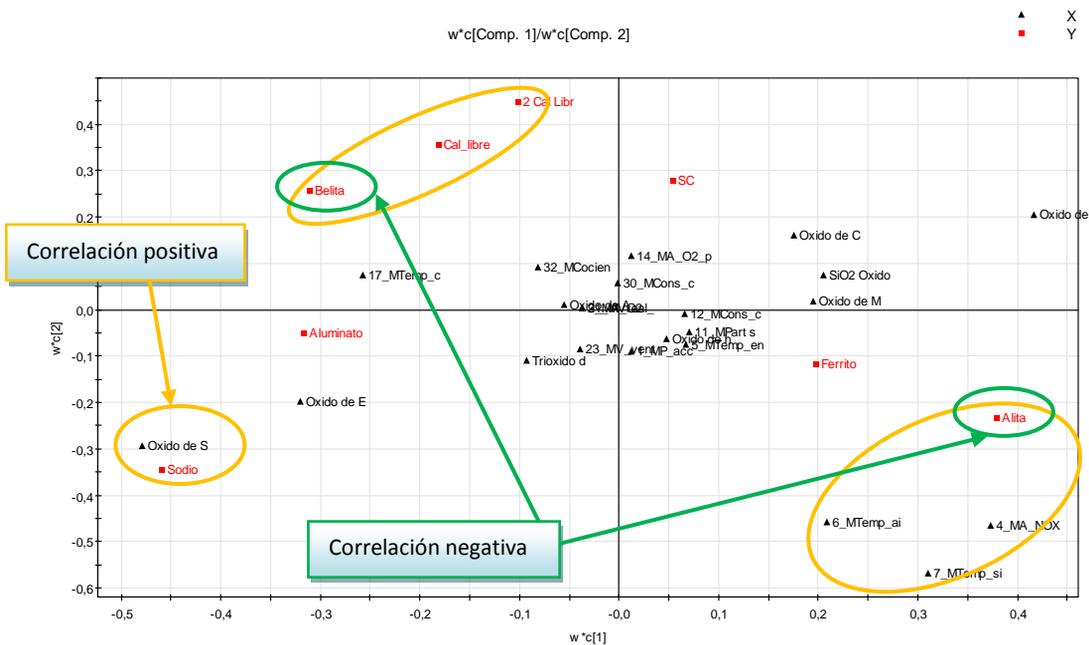


Figura 3.4. Gráfico *Loading-Plot*, se muestran las relaciones entre variables

En el gráfico de la Figura 3.4, se muestra un ejemplo de cómo se pueden agrupar las variables y cuáles de ellas son las más influyentes. Por ejemplo, en el caso de la Alita, se comprueba que los parámetros que más le influyen serán los más cercanos a ella, como la temperatura de sinterización del horno, la temperatura del aire secundario y el contenido de NO_x .

Con las variables de entrada, X y las variables respuesta Y, se consigue un modelo estadístico de regresión PLS cuya calidad se cuantifica esencialmente con dos números: R^2 y Q^2 . El primero, R^2 , recibe el nombre de Coeficiente de Determinación, y es un número que cuantifica el porcentaje de variabilidad explicada gracias al modelo. Por ejemplo, un R^2 de 0,5 significa que del total de variabilidad presente en las variables Y, gracias al modelo se logra explicar un 50%. El segundo, Q^2 , se trata de un número que cuantifica el porcentaje de variabilidad explicada pero teniendo en cuenta una validación cruzada del modelo, es decir, generando sucesivos modelos de apoyo con los que se intenta predecir las variables Y, pero con observaciones que han quedado fuera a la hora de construir los modelos de apoyo. Explicado de forma sencilla, parece inadecuado predecir las variables Y en una observación que se ha

tenido en cuenta para generar el modelo predictivo. Sería como predecir la altura de una persona con un modelo construido teniendo en cuenta la propia altura de esa misma persona. El modelo sería bueno si logra predecir no sólo las alturas que han servido para generarlo sino también la de nuevos individuos que no se utilizaron en su generación. Por eso se habla de que Q^2 es el tanto por ciento de variabilidad que es capaz de predecir el modelo en observaciones que no se han utilizado para su generación.

En el caso concreto de la regresión PLS, se suelen dar R^2Y y Q^2Y , que son respectivamente el porcentaje de variabilidad explicada y el porcentaje de variabilidad que el modelo es capaz de predecir, pero aplicados al bloque Y de variables dependientes. R^2Y y Q^2Y varían de forma diferente con el crecimiento de la complejidad del modelo; se representa en la Figura 3.5, qué sucede con R^2Y y Q^2Y en cualquier modelo de regresión PLS a medida que aumenta el número de componentes (variables latentes) consideradas para generar el modelo. En el eje vertical se representa la cantidad de variabilidad tanto explicada como predictiva, y el eje horizontal representa la complejidad del modelo (número de variables latentes consideradas para su generación). Se puede observar R^2Y es siempre creciente y se aproxima rápidamente a la unidad (100% de variabilidad explicada) cuando el número de componentes del modelo aumenta. Pero no sucede lo mismo con Q^2Y ; inicialmente sí que crece de forma muy parecida a como lo hace R^2Y , pero llega un momento en que añadir más componentes al modelo no implica que tenga mayor capacidad predictiva, el valor de Q alcanza una meseta y la inclusión de más variables latentes degrada la capacidad de predicción. En este punto, justo cuando se alcanza la meseta, es cuando se logra el modelo con el número óptimo de componentes, que siempre debe ser el menor número posible (lo cual implica modelos más simples de interpretar) con la mayor capacidad predictiva. Si se añaden más componentes se logra explicar variabilidad y por eso aumenta R^2Y , pero no es una variabilidad relacionada con la verdadera señal de fondo y sí con el ruido (variabilidad aleatoria) presente en cualquier conjunto de datos. Los modelos con un número de componentes más allá de la zona de meseta reciben el nombre de modelos saturados.

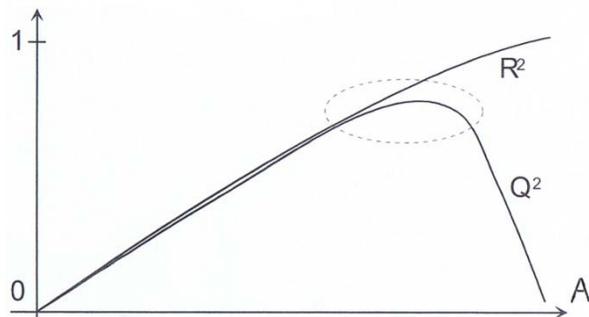


Figura 3.5. Compromiso entre la bondad del ajuste, R^2Y , y la bondad de la predicción, Q^2Y . En un determinado modelo de complejidad, obtenemos el modelo más válido, exhibiendo el balance óptimo entre ajuste y habilidad predictiva.

3.4. Análisis discriminante mediante PLS-DA.

El PLS-DA es una técnica discriminante supervisada, y por lo tanto, para generar el modelo, hemos debido indicar a qué clase corresponde cada uno de los individuos con los que generamos el modelo.

PLS-DA supone un caso particular de regresión parcial por mínimos cuadrados, PLS y consiste en una regresión PLS clásica donde las variables dependientes (matriz Y) son categóricas y expresan la pertenencia o no a una clase concreta. Para cada clase una variable tiene dos únicos valores: 0 indica que el individuo considerado no pertenece a la clase y 1 que sí.

PLS-DA no considera otras variables más que las que definen los grupos de individuos y se aplica para optimizar las separaciones entre grupos de observaciones, así como conocer las variables responsables de la clasificación. En la Figura 3.6, se presenta el esquema de la regresión PLS-DA.

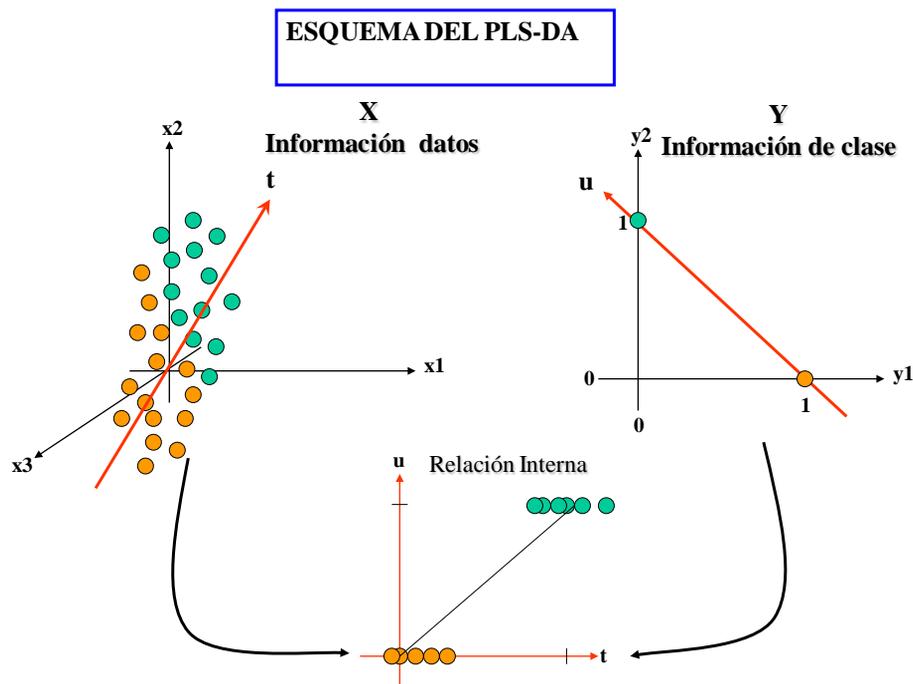
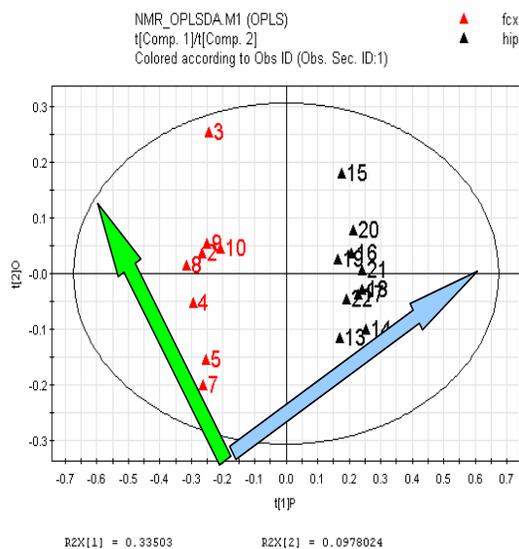


Figura 3.6. Esquema del PLS-DA

PLS-DA genera una serie de direcciones (ejes) de máxima covariabilidad, con dos componentes t_1 y t_2 , de forma que cada individuo presenta una puntuación o score en cada uno de esos nuevos ejes, que en realidad son nuevas variables, combinación lineal de las de partida; y cada una de las nuevas variables se puede expresar como combinación lineal de las antiguas en forma de “cargas” o *Loadings*. Por tanto, ésta técnica también permite la obtención de gráficos en los que los individuos aparecen o no agrupados en función de su similitud (*Scores Plot*), e igualmente con las variables (*Loadings Plot*). Un ejemplo del gráfico que se puede obtener se expone en la Figura 3.7.



PLS-DA

Figura 3.7. Ejemplo de PLS-DA

3.5. Estudio estadístico aplicado a la fábrica

En la fábrica de cemento todo el proceso productivo se controla a través de un centro de control, formado por un sistema de paneles que permiten visualizar cada parte de la instalación y se hace un seguimiento de todos los parámetros del horno. Todos ellos se van almacenando en una base de datos, junto con los parámetros de calidad, proporcionados por un sistema automático POLAB (desarrollado en el Capítulo II). Con esta información registrada se puede realizar el estudio estadístico del proceso productivo de la fábrica.

En la Figura 3.8, se muestra el esquema de uno de los paneles del centro de control, donde aparecen algunos de los parámetros del horno considerados muy importantes para obtener una buena calidad del clínker. Se destaca el parámetro 7 de la base de datos, “Temperatura de sinterización del horno”; el 6, “Temperatura aire secundario entrada enfriador” y el 4, “Análisis NO_x entrada horno”.

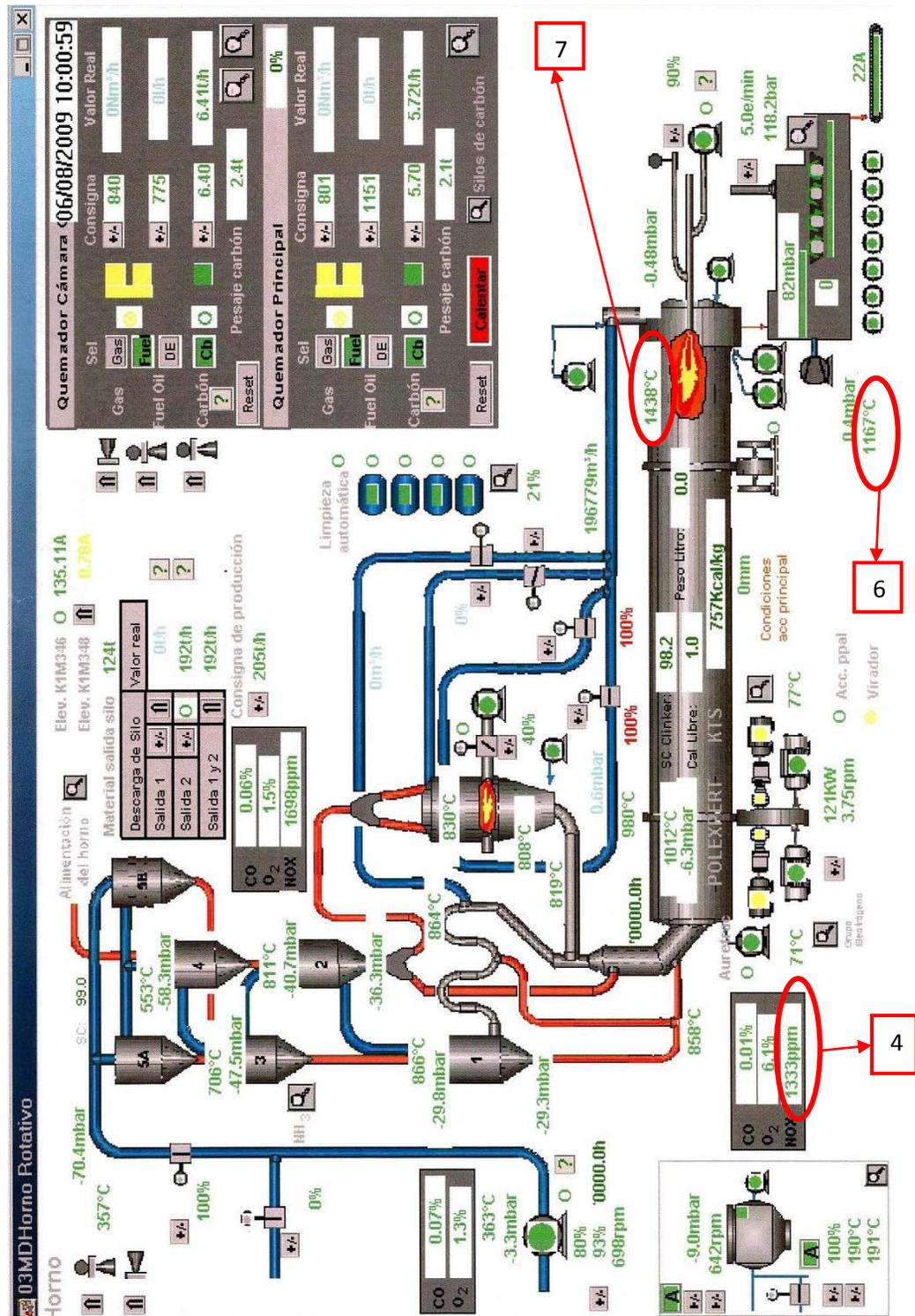


Figura 3.8. Esquema del horno, situado en el centro de control

En la Tabla 3.1, se presentan los parámetros del horno y de calidad que se registran en la base de datos. De todos ellos, se han seleccionado los más importantes y los que más influyen en la calidad del producto final.

Tabla 3.1. Parámetros del Horno y de Calidad, registrados en la Base de Datos de la fábrica

Parámetros del Horno		Parámetros de calidad
Identificación	Denominación	Denominación
0	Velocidad giro acc. ppal 1 horno	Alita
1	Potencia acc. ppal 1 horno	Belita
2	Análisis O ₂ entrada horno	Aluminato
3	Análisis CO entrada horno	Ferrito
4	Análisis NO _x entrada horno	Cal libre 1
5	Temperatura a la entrada del horno	Sílice
6	Temperatura aire secundario entrada enfriador	Aluminio
7	Temperatura zona sinterización horno	Hierro
31	Valor harina crudo salida 1+2 homog.	Óxido de calcio
11	Consumo carbón en cámara de combustión	Magnesio
12	Consumo carbón en quemador principal	Óxido de azufre
32	Cociente entre el parámetro 11/12	Potasio
13	Temperatura quemador principal	Sodio
14	Análisis de gas O ₂ precalentador	Estándar de cal
15	Análisis de gas CO precalentador	Módulo silíceo
16	Análisis de gas SO ₂ precalentador	Módulo fundente
17	Temperatura clínker después del enfriador	Peso Litro (*)
18	Consigna presión hidráulica atrás parrilla 1	Cal Libre 2
19	Caudal aire ventilador refrigeración 1A enfriador	Óxido de estroncio
20	Caudal aire ventilador refrigeración 2A enfriador	Óxido de titanio
21	Caudal aire ventilador refrigeración 3A enfriador	Fase Líquida

23	Velocidad de giro del ventilador de aire primario	Valor de Costra
30	Consumo calorífico horno	Aptitud de Cocción

(*) Este parámetro se considera en el archivo donde se especifica como Peso Litro.

Nota: Cal libre 1, es la calculada por el Método de Rietveld. Cal libre 2, se calcula mediante el Difractómetro y utilizando una curva de calibración.

Los parámetros del horno y de calidad, están identificados y registrados en la base de datos en diferentes periodos de tiempo: los de calidad se analizan cada dos horas, y los del horno cada cinco minutos. Para relacionarlos entre sí, con el objetivo de tener igual número de observaciones tanto de los parámetros de horno (X) como de los de calidad (Y), primero se hace una media cada hora con todos los valores registrados en el horno cada cinco minutos, y éstas medias se relacionan con los parámetros de calidad medidos también cada dos horas y almacenados en la base de datos.

Para realizar el estudio estadístico, se ha considerado el periodo del 1 de septiembre de 2009 al 30 de septiembre de 2010. El número final de datos se obtiene después de eliminar los periodos de parada de la fábrica, los arranques del horno y las interrupciones cortas por mantenimiento. Además de por estos motivos, se han suprimido los difractogramas que no tengan grupos de datos tanto de calidad como del horno. Después de todo este proceso de selección, se han obtenido un total de 2926 difractogramas. Con todas estas observaciones, además se ha realizado un estudio particular, considerando sólo las que tienen el parámetro de calidad, denominado “Peso Litro” (masa volumétrica aparente) considerado en la historia de la fábrica como factor importante en la selección de un buen clínker.

En la Tabla 3.2, se muestra el número de datos recopilados en los cuatro periodos, siendo 2926 el total de observaciones que se han estudiado. Y 1860 consideradas para el estudio particular, con el Peso Litro.

Tabla 3.2. Descripción de los datos estudiados, distribuidos en épocas de trabajo en la fábrica.

Grupo	Periodo	Nº Datos (Sin PL- Con PL)
1	01/09/2009 – 03/11/2009	751- 241
2	04/11/2009 – 02/02/2010	1011-552
3	27/03/2010 – 24/04/2010	251- 236
4	25/04/2010 – 30/09/2010	913- 831
Total		2926- 1860

Los datos, una vez preprocesados en MATLAB (proceso descrito en el apartado 9.2 de este capítulo), se importan desde el programa SIMCA, que a su vez realiza de forma automática la tipificación de las distintas variables. Después se procede al análisis multivariante que, esencialmente, comprende los siguientes procesos:

- 1) Estudio del modelo discriminante (PLS-DA) con todos los datos.
- 2) Estudio del modelo PLS con distintos parámetros, obteniendo los más influyentes e interpretando los resultados.

3.6. Aplicación del PLS-DA con todos los datos de la fábrica

Se realiza un análisis discriminante, al utilizar datos obtenidos en cuatro periodos diferentes y comprendidos entre septiembre de 2009 hasta septiembre de 2010, descritos en la Tabla 3.2. Esto hace suponer que se han introducido variaciones en los parámetros del horno. Se comprueba que el análisis multivariante es capaz de detectar en épocas distintas, los cambios introducidos en las variables de entrada (X).

Para generar el modelo, se asigna una clase diferente a todas las observaciones correspondientes a un mismo período y esa es la variable respuesta (Y), que se intenta predecir teniendo en cuenta la información de entrada (X) correspondiente a cada

observación. Al final, el modelo generado optimiza la separación entre clases y permite predecir la clase a la que pertenecen las observaciones estudiadas. En la Figura 3.8, se representa el *Scores-Plot* del modelo discriminante de los cuatro periodos descritos en la Tabla 3.2, con 2926 observaciones. Se observa cómo, sólo con dos componentes (t_1 y t_2), las clases o periodos aparecen separadas. El programa SIMCA asigna automáticamente un color diferente para cada clase introducida.

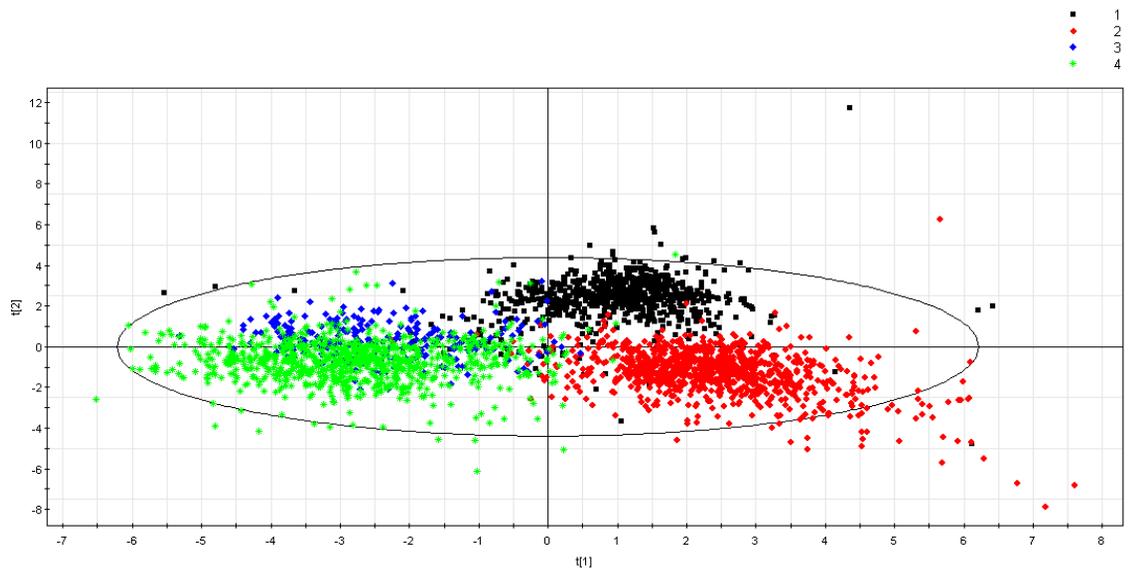


Figura 3.9. Se representa el modelo PLS-DA diferenciando los cuatro periodos por colores.

Este análisis discriminante, permite detectar las diferencias entre los parámetros que regulan la marcha del horno en cada época de producción del clínker.

En el primer periodo, de color negro en la Figura 3.9, existen variaciones en la cantidad y el tipo de combustible de alimentación al horno. Se utiliza como combustible principal el coque de petróleo y se comienza a introducir combustible alternativo (neumáticos) en poca proporción y de forma discontinua.

En el segundo periodo, de color rojo el funcionamiento del horno no era el más adecuado, por estar próximo a una parada de mantenimiento de Fábrica y tener que

variar algunos parámetros que habitualmente se mantienen constantes. Durante el estudio la mayoría de las observaciones atípicas aparecen en este periodo.

Las observaciones del tercer periodo (color azul), se obtienen después de una parada de mantenimiento y se consideran regulares y estables. Se observan variaciones en la nube de puntos, con respecto a las dos épocas anteriores; esto indica que existen diferencias en las condiciones del proceso productivo.

En el cuarto periodo (color verde), se ve que las observaciones coinciden con las del tercer periodo, esto indica que la marcha del proceso se mantiene regular y uniforme.

3.7. Estudio del modelo PLS planteando distintas situaciones con los parámetros de la fábrica

El modelo discriminante de PLS-DA descrito, ha servido para demostrar que los modelos matemáticos pueden detectar pequeñas diferencias entre los parámetros del horno, entre diferentes períodos y por tanto separar las observaciones. El objetivo principal del estudio no es analizar esta separación, sino ver de qué forma las diferentes variables de entrada X (horno), están influyendo en las variables de calidad medidas (Y), para, en última instancia, con ligeras modificaciones en X obtener una buena calidad del producto final (Y), lo que supondría mantener la calidad disminuyendo el coste final. Esto permitirá optimizar el proceso productivo en términos económicos y medioambientales.

Por tanto, lo que se pretende es generar un modelo de regresión PLS, estableciendo relaciones entre las variables de entrada (X) y de salida (Y). Para realizar el estudio se parte de unos parámetros del proceso productivo, denominados “X=parámetros del horno” y de unos resultados equivalentes de calidad, denominados “Y=parámetros de calidad”. Los parámetros del horno se obtienen al realizar la media cada hora, con los valores que se han tomado cada cinco minutos de los parámetros del horno. Una vez obtenidos estos datos se agrupan con los resultados de los parámetros de calidad correspondientes al día y la hora calculada.

Con el programa SIMCA P+12, se han planteado distintas situaciones, inicialmente se consideraron todos los parámetros del horno y de calidad, que se registraban en la fábrica y posteriormente se fue depurando el modelo. Considerando las variables más relevantes que aparecen en el modelo y utilizando la experiencia de los técnicos de la cementera, se han planteado distintos análisis hasta llegar a incluir más variables que permitieron mejorar los resultados finales.

Considerando las observaciones descritas en la Tabla 3.2 y utilizando el programa SIMCA P+12, se han generado los siguientes modelos:

Modelo 1. Se consideran todos los parámetros del horno y todos los de calidad, recogidos en la Tabla 3.1.

Modelo 2. Se tienen en cuenta sólo los parámetros más importantes del horno y de calidad.

Modelo 3. Partiendo del Modelo 2, se incluye parámetro de calidad “Peso Litro”.

Modelo 4. Utilizando los datos de los dos últimos periodos y partiendo del Modelo 2, se incluyen los parámetros relacionados con la materia prima “harina de alimentación”, como parámetros del horno.

3.7.1. Modelo 1. Todos los parámetros del horno y todos los de calidad

Se realiza el estudio con todos los datos descritos en la Tabla 3.1, y se obtiene un modelo de componentes. En el programa se introducen 45 variables, repartidas en 23 para las X “parámetros del horno” y 22 son variables Y “parámetros de calidad”. El conjunto de datos comprende 2926 observaciones, Figura 3.2.

En el contexto de la regresión PLS, los términos R^2 Y Q^2 se refieren generalmente a la variabilidad explicada en las variables respuesta, Y. En este Modelo 1, los valores de R^2 y Q^2 son del orden de 0,3. Estos valores son bajos para realizar predicciones. En el Modelo 4, donde se incluyen los parámetros de la harina se genera un modelo notablemente mejor y sí que se puede utilizar para hacer predicciones.

Un gráfico de *Loadings-plot*, es un gráfico de correlaciones de todas las variables con las nuevas variables latentes generadas, y como consecuencia también un esquema de correlaciones de las variables originales entre ellas: si dos variables están estrechamente correlacionadas con la primera componente (primera variable latente) del modelo, seguro que también estarán entre sí.

Una vez que se ha generado el modelo de regresión PLS, el gráfico *Loading-plot*, muestralos pesos (correlaciones) para las variables X e Y, con las nuevas variables latentes; se denominan w^* y c , respectivamente, y aparecen representados en la Figura 3.10. Estos pesos muestran qué variables presentan una mayor contribución al modelo de regresión PLS y también qué variables presentan una mayor relación entre sí. Aparecen representados los parámetros del horno, X, en color negro, y los de calidad, Y, en color rojo. Como consecuencia, con el gráfico de pesos se puede ver qué variables del horno X tendrán una mayor influencia (presentarán mayor correlación) con una determinada variable de calidad Y, e incluso si el modelo es bueno qué valores habría que dar a X para obtener un determinado valor de Y. Por lo tanto, el modelo de regresión nos ayuda no solo a entender el mecanismo del proceso si no también a extraer información, pautas sobre cómo modificar los patrones de regulación del proceso para conseguir aumentar la calidad del producto y la economía de la producción.

Los parámetros con más peso en el modelo son los más alejados del origen de coordenadas y pueden estar correlacionados positivamente o negativamente. La correlación será positiva cuando estén los parámetros próximos entre sí, como la Belita con la Cal Libre. La correlación será negativa, cuando estén en cuadrantes opuestos, como ocurre con la Alita y la Belita. En el caso de los parámetros del horno, hay una correlación positiva entre los parámetros del horno “18”, el “16” y el “23”.

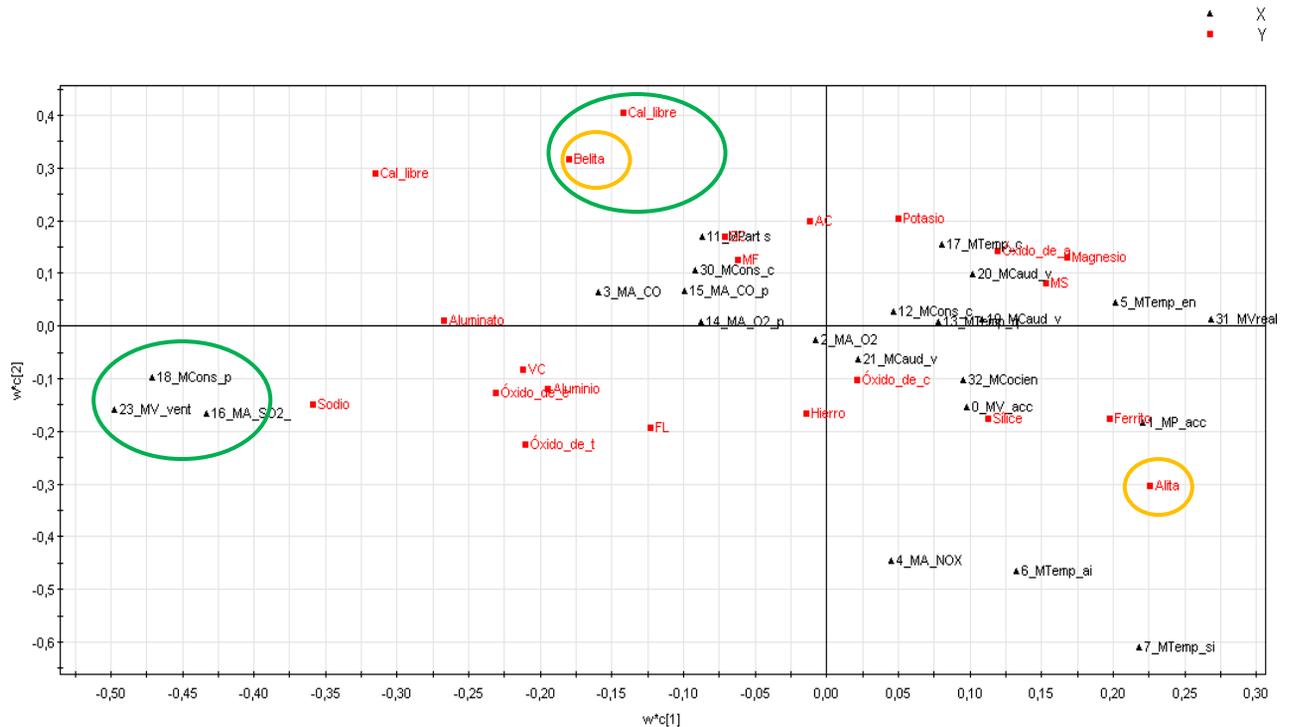


Figura 3.10. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ (abscisas) con la segunda $w^*c[2]$ (ordenadas) dentro del modelo y se observa el peso de los parámetros.

La interpretación de un modelo PLS con muchos componentes y una multitud de respuestas puede ser una tarea compleja. El parámetro que resume la importancia de cada una de las variables X (parámetros del horno) a la hora de explicar todo el bloque de variables Y (parámetros de calidad), desarrollado por Wold en 1993 (Wold, S., *et al.*, 1993), se ha llamado *influencia de la variable en la proyección*, VIP. Este parámetro VIP, es una suma ponderada de los cuadrados de los pesos PLS, w , incluyendo el informe de la cantidad explicada de la varianza de Y en cada dimensión. Dicho de otro modo, cuantifica la correlación global con todas las componentes del modelo ponderando por la variabilidad que cada una de las componentes es capaz de explicar. El parámetro VIP puede ser una alternativa provechosa para la interpretación del modelo, especialmente cuando el modelo PLS tiene muchas dimensiones.

En los análisis de la información obtenida en una regresión PLS se analizan tanto los coeficientes VIP de cada una de las variables X como la inspección de pesos o

coeficientes. En el estudio realizado, los valores VIP han ayudado y confirmado la selección de las variables consideradas más importantes.

En la Figura 3.11, aparecen los valores VIP de cada una de las variables del modelo de regresión ordenados de mayor a menor importancia. Las variables predictoras con un gran VIP, mayor que 1, son importantes y muy influyentes en el modelo. En la Figura 3.11, se observa que los parámetros que contribuyen más fuertemente en este modelo de regresión son los siete primeros.

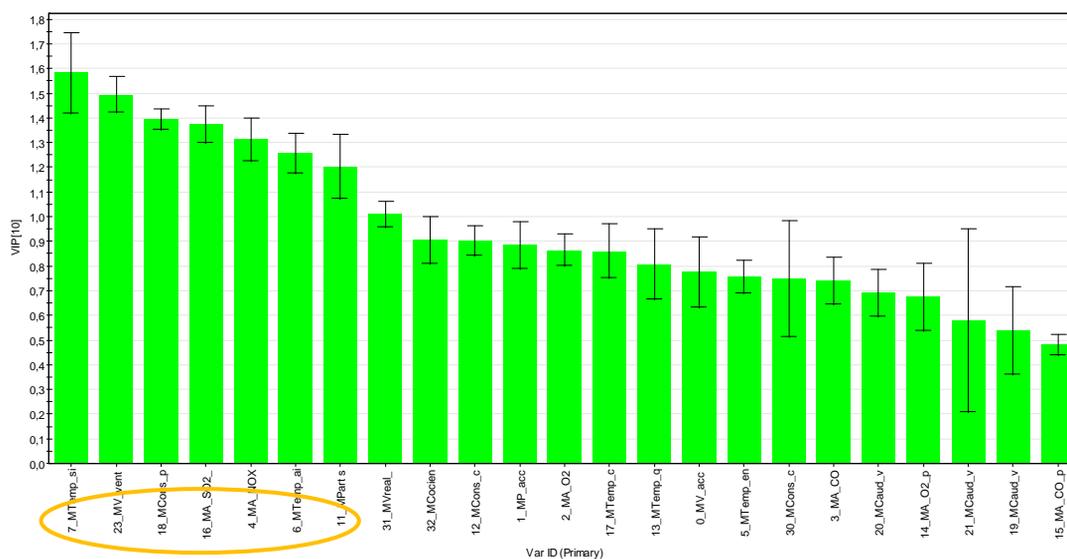


Figura 3.11. VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el modelo 1. En el eje de abscisas aparecen los parámetros del horno y en el eje de ordenadas los valores VIP.

Como se puede ver en la Figura 3.11, los parámetros del horno (X) que resultan más importantes son:

- Temperatura zona sinterización horno (7)
- Velocidad de giro del ventilador de aire primario (23)
- Consigna presión hidráulica atrás parrilla 1 (18)
- Análisis de gas SO₂ precalentador (16)
- Temperatura aire secundario entrada enfriador (6)
- Consumo carbón en cámara de combustión (11)
- Análisis NO_x entrada horno (4)

Se analizan los dos gráficos del Modelo 1, Figuras 3.10 y 3.11, y se realiza un estudio minucioso de los parámetros más significativos que aparecen en ellos. Se ha visto que de los siete parámetros elegidos, sólo tres son los más influyentes (7, 6, y 4). A continuación, se justifica la exclusión de cuatro de ellos.

23 “Velocidad de giro del ventilador de aire primario” parámetro influyente e importante, pero que permanece constante durante largos periodos y no sufre variación. Sólo en el periodo 2, del 04/11/2009 – 02/02/2010, se modificó con frecuencia y esta época es la que ha influido para que aparezca como parámetro importante en el modelo. Por tanto, se ha tenido en cuenta en el estudio estadístico, pero se ha descartado al no producirse variación durante largos periodos de observaciones.

El **18 “Consigna presión hidráulica atrás parrilla 1”** este parámetro en pocas ocasiones se modifica en el proceso de productivo. En algunos casos muy específicos, cuando se observa una variación en la calidad del clínker, es cuando se modifica la presión, y esto implica un aumento del caudal de aire que atraviesa la parrilla, consiguiendo una mejora significativa.

El parámetro **16 “Análisis de gas SO₂ precalentador”**, es importante y se controla desde el punto de vista medioambiental, pero desde el punto de vista de calidad, no se ha considerado al no afectar a la calidad del clínker. Tiene gran influencia el tipo de combustible que se utilice, y es muy sensible a cualquier cambio que se produzca, pero no afecta directamente a las características del material.

11 “Consumo carbón en cámara de combustión” parámetro menos influyente al tratarse del consumo de combustible que se consume en el precalentador, donde se calienta la harina, pero no es tan decisivo como si fuera en el quemador principal.

Después de estas observaciones, se han considerado los parámetros del horno más importantes e influyentes en la producción de clínker, se indican a continuación:

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO _x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

Una vez realizado el estudio del Modelo 1, se plantea mejorar el modelo de regresión PLS, para poder aumentar los valores obtenidos de la variación explicada (R^2) y predictiva (Q^2). Para ello, se han seleccionado aquellos parámetros que más importancia tienen en el proceso productivo y pueden influir en la mejora del modelo.

3.7.2. Modelo 2. Sólo los parámetros más importantes del horno y de calidad

Para realizar este estudio, se parte de los resultados obtenidos en el Modelo 1, y de la experiencia de los técnicos de la fábrica. Se consideran como parámetros más importantes del horno y de calidad los recogidos en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Parámetros del horno y de calidad, seleccionados para el Modelo 2.

Parámetros de Horno	Parámetros de Calidad
1(Potencia accionamiento del horno)	Alita
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	Belita
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	Aluminato
5 (Temperatura entrada horno)	Ferrito
6 (Temperatura secundario)	Cal libre 1
7 (Temperatura sinterización)	Cal Libre 2
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Estándar de cal
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Módulo silíceo
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Módulo fundente
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Fase Líquida
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Valor de Costra

30 (Consumo calorífico del carbón)	Aptitud de Cocción
31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)	
32 (Cociente entre 12/11)	

Introducidos todos los parámetros del horno y de calidad en el programa estadístico SIMCA, y de forma completamente automática, se genera un modelo con 6 variables latentes (seis componentes), con un R^2 y Q^2 alrededor de 0,30.

Una vez generado el modelo de regresión PLS, el gráfico *Loading-plot* del Modelo 2, muestralos pesos (correlaciones) para las variables X e Y, con las nuevas variables latentes, representados en la Figura 3.12.

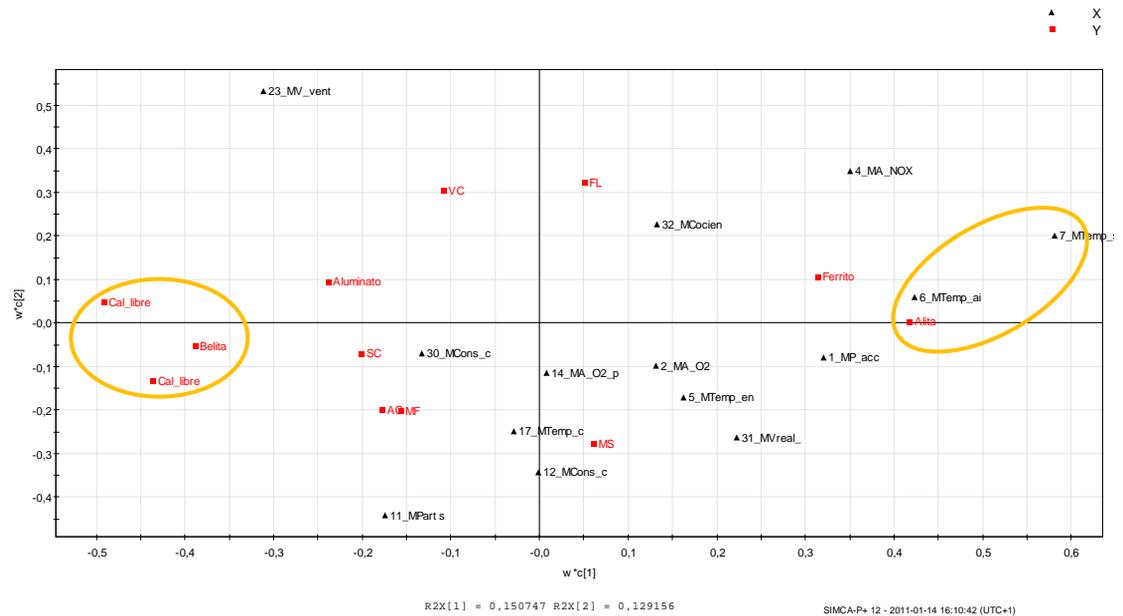


Figura 3.12. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ con la segunda $w^*c[2]$ dentro del Modelo 2 y se observa el peso de los parámetros.

En la Figura 3.12, se ve una correlación positiva entre la Alita, Temperatura Secundario Entrada al Horno y Temperatura de Sinterización; así como entre la Belita y la Cal Libre. También se observa una correlación negativa entre la Alita y la Belita.

Según el gráfico VIP generado con el Modelo 2, Figura 3.13, se observa que los parámetros del horno más influyentes son cinco, designados como: 7, 23, 6, 4 y 11.

Al igual que ocurría en el Modelo 1, no todos los parámetros son realmente influyentes y se descartan, como ya se ha explicado con el Modelo 1. El parámetro 23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario) y 11 (Consumo carbón en cámara de combustión) son excluidos, el primero por permanece prácticamente constante en el proceso productivo; y el segundo, por tratarse del consumo de combustible en el precalentador y no en el quemador principal.

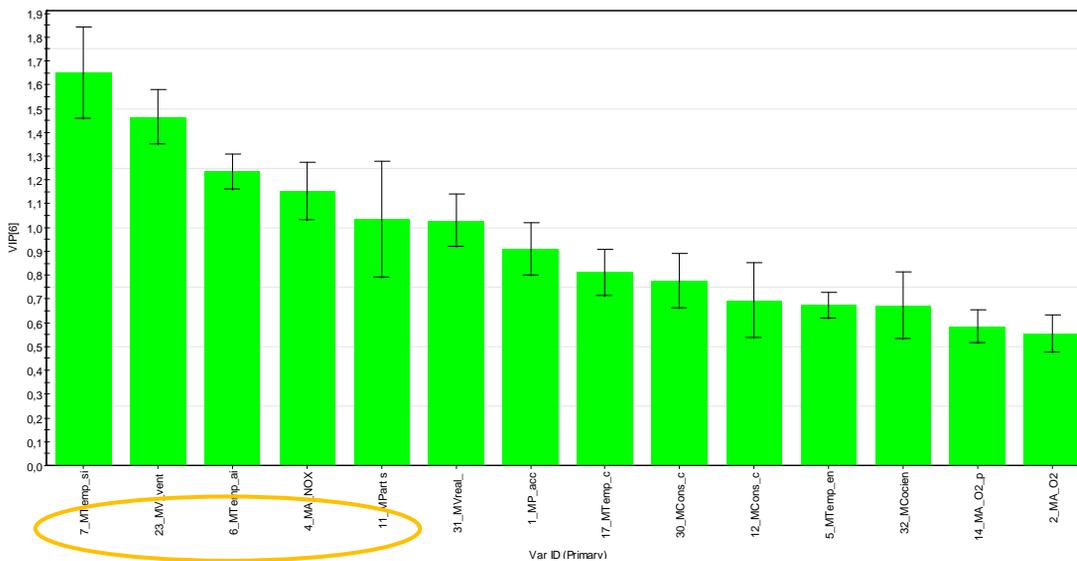


Figura 3.13. Gráfico VIP que representa los parámetros más influyentes en el Modelo 2.

Después de estas aclaraciones, los parámetros más importantes en el proceso productivo, para el Modelo 2 coinciden con los obtenidos en el Modelo 1, son:

- 7 Temperatura zona sinterización horno**
- 4 Análisis NO_x entrada horno**
- 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador**

En la Figura 3.14, se muestra la variabilidad de cada una de las variables del bloque Y (parámetros de calidad). Se puede observar que no siendo demasiado bueno el modelo en general, si explica lo que sucede con determinadas variables dependientes, por ejemplo la Alita y la Cal Libre. Esto es muy conveniente, al ser algunas de éstas las más valoradas a la hora de medir la calidad del producto obtenido. Se refleja el R^2 (barra color verde) y el Q^2 (barra color azul), que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado, con el objetivo de ver, al margen de la visión global, en qué variables el modelo se está comportando mejor, es decir, explicando y prediciendo la mayor variabilidad.

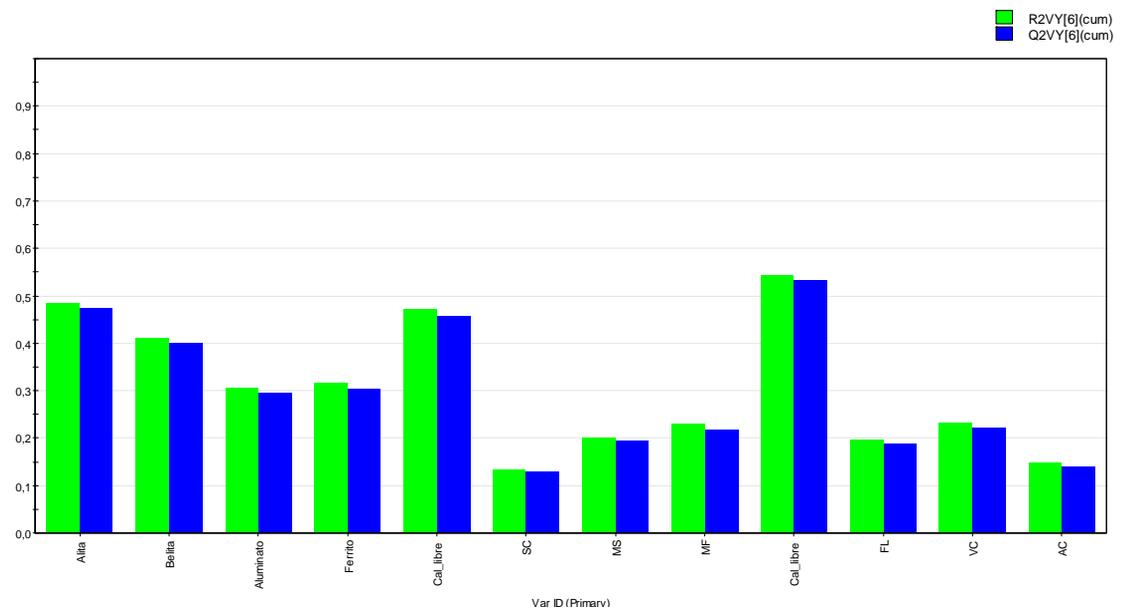


Figura 3.14. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y (parámetros de calidad) por separado, para el Modelo 2.

Como resultado final del modelo, se tiene un conjunto de ecuaciones matemáticas en las que cada una de las variables respuesta (bloque Y) se expresa como combinación lineal de las variables de entrada (bloque X). Por lo tanto, al final del proceso, para cada una de las variables se tiene un conjunto de coeficientes (coeficientes de la combinación lineal) que reflejan la mayor o menor importancia que cada una de las variables X tiene en la explicación de la variable Y concreta analizada.

En las siguientes Figuras 3.15 y 3.16, aunque se podrían mostrar el conjunto de coeficientes de las 12 variables respuesta consideradas, sólo se han representado los juegos de coeficientes de la Alita y de la Cal Libre, al ser las que tienen un R^2 y Q^2 más elevados. Según los resultados previos obtenidos, cabría esperar que las dos variables respuesta presenten perfiles de coeficientes opuestos. Además, en cada una de las gráficas se han seleccionado los parámetros del horno que resultan más influyentes.

En la Figuras 3.15 y 3.16, se observa el modelo PLS interpretado por medio de coeficientes, que reflejan la mayor y menor importancia que las variables X tienen en la explicación de las variables Y analizadas. Por ejemplo, aparecen los parámetros del horno(X) para este Modelo 2, que más influyen en las dos variables respuesta (Y), la Alita y en la Cal Libre. En el eje de abscisas aparecen los parámetros del horno que se han considerado en el Modelo 2, y en el eje de ordenadas el valor de los coeficientes. Se considera que los que más afectan a cada una de las variables de calidad, son los que tienen un valor más alto (barra verde) tanto positivo como negativo y el intervalo de confianza más estrecho.

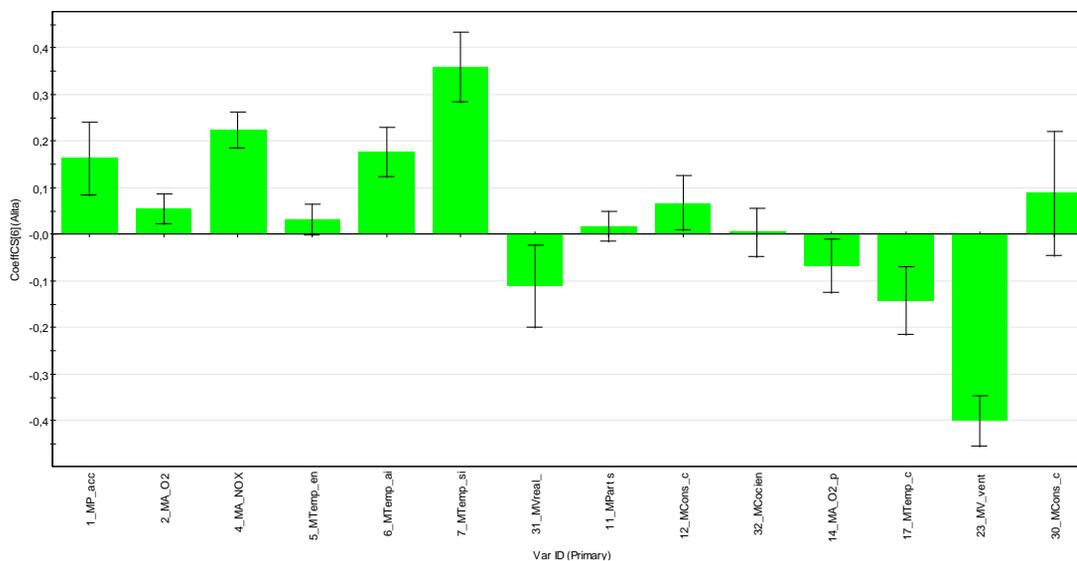


Figura 3.15. Gráfico de Coeficientes que reflejan la mayor y menor importancia que las variables X (parámetros del horno) tienen en la explicación de la variable Y analizada, la Alita. Resultando los parámetros más influyentes: 7 Temperatura zona sinterización horno, 23 Velocidad de giro del ventilador de aire primario, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

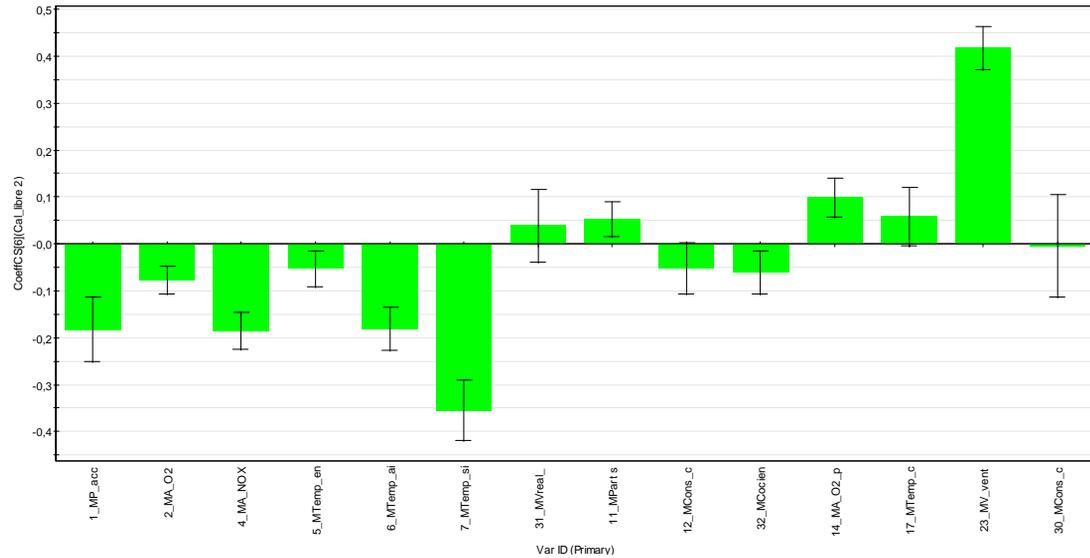


Figura 3.16. Gráfico de Coeficientes que reflejan la mayor y menor importancia que las variables X (parámetros del horno) tienen en la explicación de la variable Y analizada, la Cal Libre. Resultando los parámetros más influyentes: 7 Temperatura zona sinterización horno, 23 Velocidad de giro del ventilador de aire primario, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador, 1 Potencia de accionamiento del horno

3.7.3. Modelo 3. Considerando el parámetro “Peso Litro”

Para realizar este estudio, se han considerado los mismos parámetros del horno y de calidad que en el Modelo 2, Tabla 3.3. Además, se ha incluido en el estudio el parámetro de calidad, denominado “Peso Litro”, al estar considerado en la fábrica, como referente en la calidad del clínker.

Después de introducir los datos en el programa estadístico, se genera un modelo con seis componentes, con un valor de $R^2=0,31$ y de $Q^2= 0,29$.

En la Figura 3.17, se observa la comparación de los pesos de la primera componente con la segunda y se pueden ver los pesos de los parámetros tanto de calidad como del horno. Estos pesos muestran qué variables presentan una mayor contribución al modelo de regresión PLS y también qué variables presentan una mayor relación entre sí. Como consecuencia, con el gráfico de pesos se puede ver qué variables del horno X

tendrán una mayor influencia (presentarán mayor correlación) con una determinada variable de calidad Y. La Alita y el Peso Litro, tienen una correlación positiva con la Temperatura del Secundario Entrada al Horno, Temperatura de Sinterización y Análisis de NO_x entrada Horno; al igual que la Belita y la Cal Libre entre sí. Como en los modelos anteriores, se mantiene la correlación negativa entre la Alita y la Belita

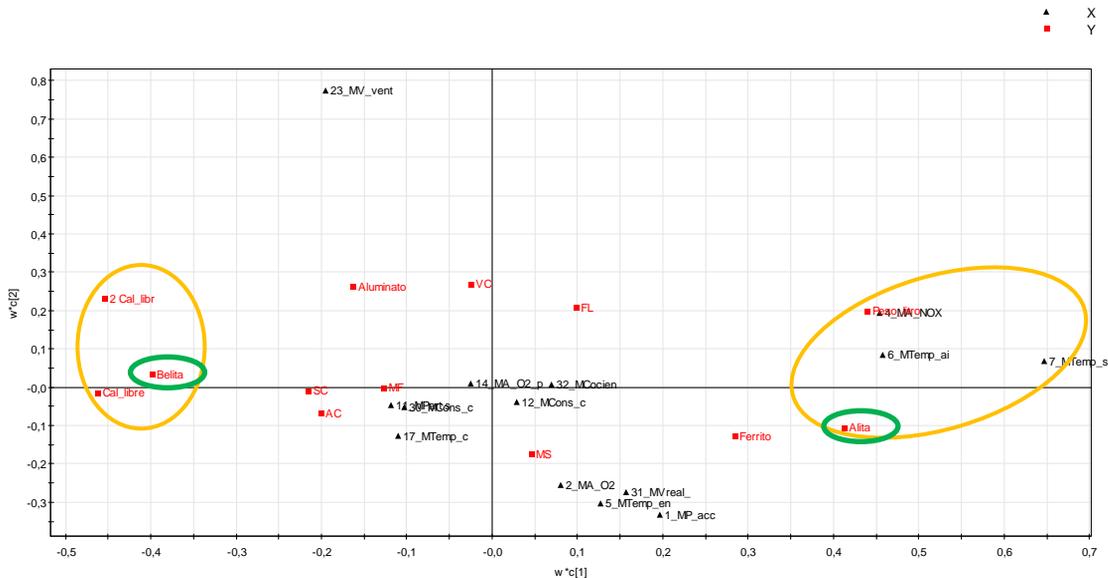


Figura 3.17. Gráfico Loadings plot, en el que se muestran los pesos $w*c$ de cada una de las variables en las dos primeras componentes del Modelo 3.

En la Figura 3.18, aparecen los valores VIP de cada una de las variables del modelo de regresión ordenados de mayor importancia a menor. Se consideran que las variables en el modelo con un $VIP > 1$ son importantes. Como en el modelo M2, los parámetros del horno más influyentes son cinco, designados como: 7, 23, 4, 6 y 11. Por las razones expuestas en los dos modelos anteriores M1 y M2, se han excluido el parámetro 23 y el 11. Resultando los parámetros del horno más influyentes en el Modelo 3, los siguientes:

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO_x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

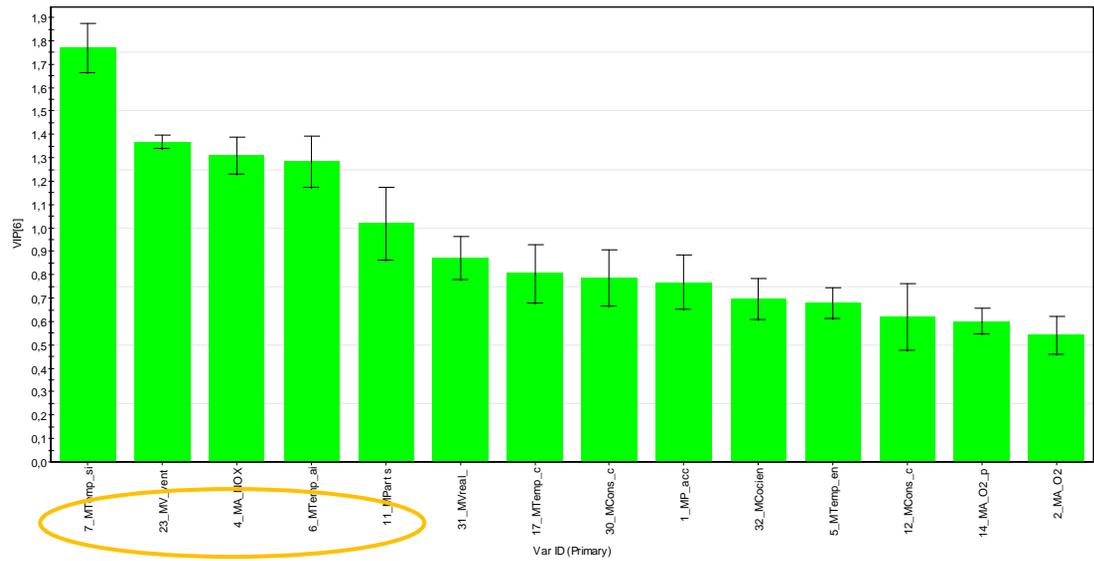


Figura 3.18. Gráfico VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el Modelo 3.

En la Figura 3.19, se refleja el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables respuesta del bloque Y por separado, con el objetivo de ver, al margen de la visión global, en qué variables el modelo se está comportando mejor, es decir, explicando y prediciendo la mayor variabilidad. En el caso del Modelo 3, las variables mejor explicadas son, la Cal Libre, Alita y Peso Litro.

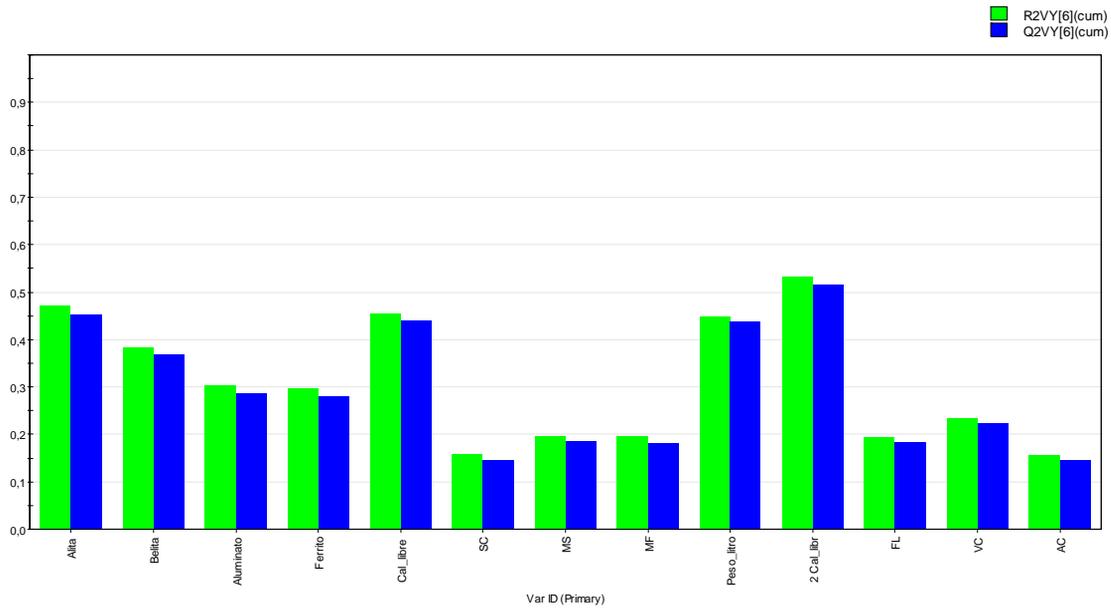


Figura 3.19. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y (parámetros de calidad) por separado, para el Modelo 3.

En estas Figuras 3.20, 3.21 y 3.22, se observa el modelo PLS por medio de coeficientes que reflejan la mayor y menor importancia que las variables X (parámetros del horno) tienen en la explicación de las variables Y analizadas, en el Modelo 3.

De las 13 variables respuesta consideradas en este Modelo 3, se muestran en las Figuras 3.20, 3.21 y 3.22, los juegos de coeficientes de la Alita y de la Cal Libre, al ser las que tienen un R^2 y Q^2 más elevados. Aparecen los parámetros del horno (X) para este Modelo 3, que más influyen en las dos variables respuesta (Y), la Alita y en la Cal Libre. En el eje de abscisas aparecen los parámetros del horno que se han considerado en el M3, y en el eje de ordenadas el valor de los coeficientes. Se considera que los que más afectan a cada una de la variables de calidad, son los que tienen un valor más alto (barra verde) tanto positivo como negativo y el intervalo de confianza más estrecho.

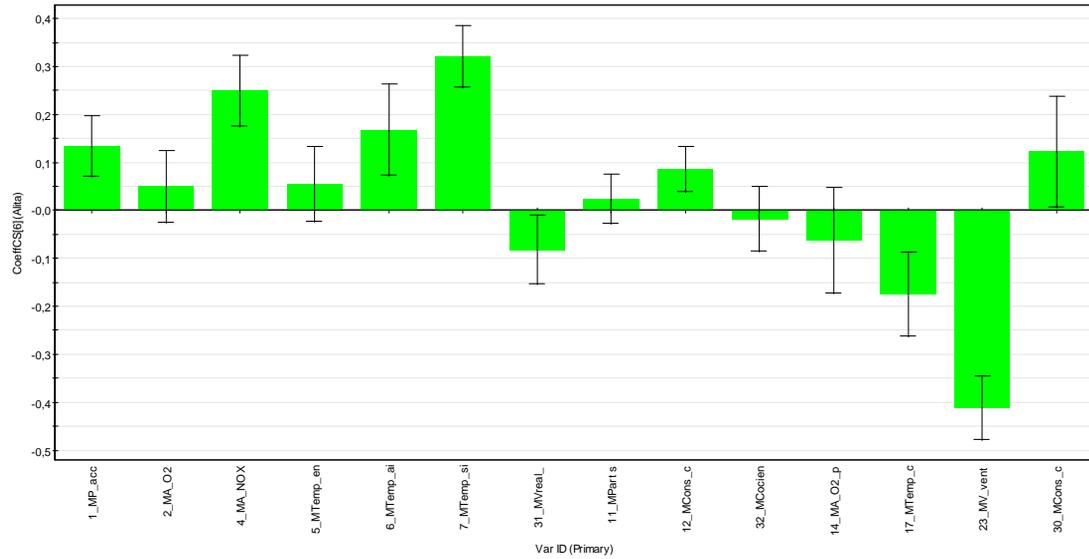


Figura 3.20. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 23 Velocidad de giro del ventilador de aire primario, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

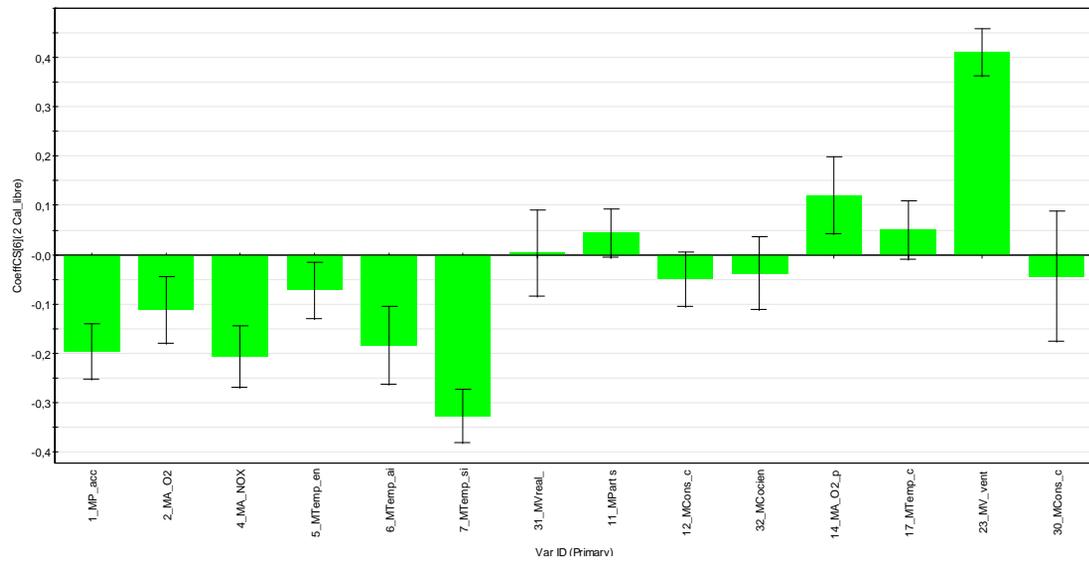


Figura 3.21. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal Libre. Resultando los parámetros más influyentes: 7 Temperatura zona sinterización horno, 23 Velocidad de giro del ventilador de aire primario, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador, 1 Potencia de accionamiento del horno

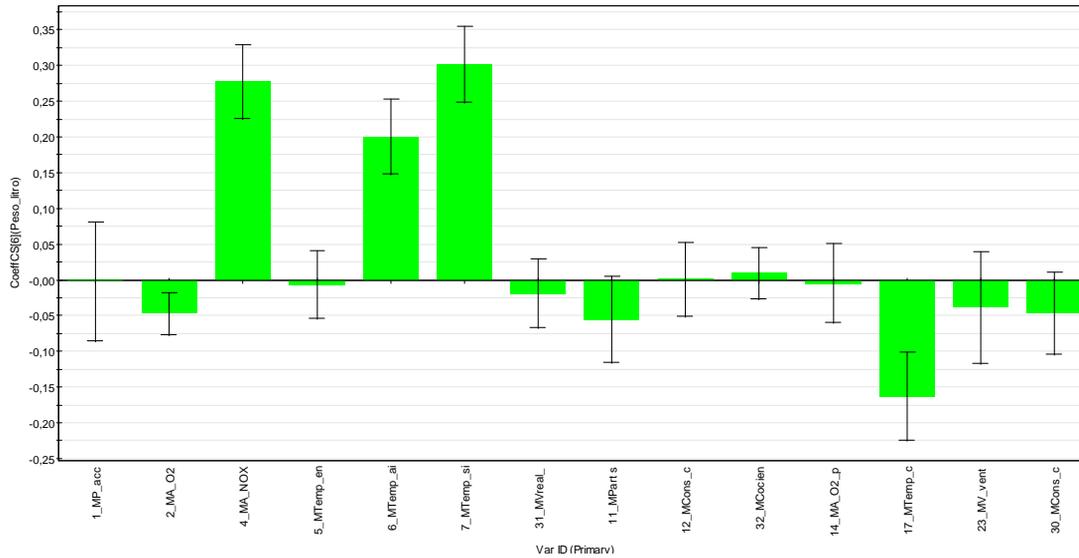


Figura 3.22. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso Litro. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

3.7.4. Modelo 4. Se consideran los parámetros de la harina de alimentación, como parámetros del horno.

El estudio se ha ampliado teniendo en cuenta los parámetros relacionados con la materia prima empleada en la fabricación del clínker, denominada “harina”. Se consideran como parámetros del horno. Esta ampliación se ha realizado para poder mejorar el modelo estadístico obtenido de los tres casos planteados anteriormente.

El estudio se lleva a cabo con las observaciones del 3º y 4º periodo, según se recoge en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Periodos elegidos para el estudio del Modelo 4

27/03/2010 – 24/04/2010
25/04/2010 – 30/09/2010

Los parámetros que se tendrán en cuenta para realizar las predicciones y observaciones del cuarto modelo, son todos los empleados en el Modelo 2, añadiendo el parámetro 0, que es la velocidad de giro accionador principal 1 del horno y los relacionados con la materia prima (o Harina) como parámetros del horno, en la Tabla 3.5, se recogen todos los parámetros del horno y de calidad, considerados en este Modelo 4 (M-4).

Tabla 3.5. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo 4

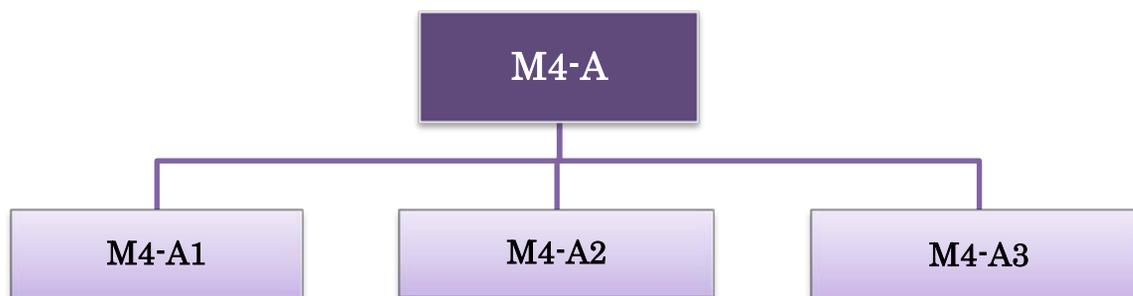
Parámetros de Horno		Parámetros de Calidad	
0 (Velocidad giro acc. Ppal. 1 horno)	Parámetros Harina	Alita	Belita
1 (Potencia accionamiento del horno)	Óxido de Silicio SiO ₂	Aluminato	Ferrito
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	Óxido de Aluminio Al ₂ O ₃	Cal libre 1	Cal libre 2
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	Óxido de hierro (III) Fe ₂ O ₃	Módulo fundente	
5 (Temperatura entrada horno)	Óxido de Calcio CaO	Estándar de cal	
6 (Temperatura secundario)	Óxido de Magnesio MgO	Módulo silíceo	
7 (Temperatura sinterización)	Óxido de Sodio Na ₂ O	Fase Líquida	
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Óxido de Potasio K ₂ O	Valor de Costra	
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Óxido de Estroncio SrO	Aptitud de Cocción	
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Trióxido de Azufre SO ₃	Óxido de Calcio	
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Módulo silíceo	Óxido de Estroncio	
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Módulo Fundente	Óxido de Azufre	Óxido de Titanio
30 (Consumo calorífico del carbón)	Estándar de Cal	Sílice	Aluminio
31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)		Sodio	Magnesio
32 (Cociente entre 12/11)		Hierro	Potasio

Examinando los datos de la Tabla 3.4, se plantea el análisis en dos partes:

- Parte A (M4-A). Se consideran los datos de estos periodos, en total son 1105 observaciones. Dentro de esta parte se estudian distintas situaciones.
- Parte B(M4-B). Se consideran los mismos valores que en la parte A, pero incluyendo el parámetro de calidad “Peso Litro”. En este caso, el número total de observaciones son de 1018.

3.7.4.1. Estudio Modelo 4. Parte A (M4-A)

Se consideran todos los datos de los periodos recogidos en la Tabla 3.4, comprendidos entre los meses de marzo a septiembre del año 2010 y con un total de 1105 observaciones. Se estudian tres situaciones, como se indica en el organigrama siguiente:



M4-A1.- Se consideran todos los parámetros que aparecen en la Tabla 3.5

M4-A2.- Se consideran los parámetros que aparecen en la Tabla 3.6

M4-A3.- Se consideran los parámetros que aparecen en la Tabla 3.7

I. Estudio del Modelo 4. Parte A1 (M4-A1)

Se introducen en el programa estadístico SIMCA, las 1105 observaciones, con los parámetros del horno y de calidad descritos en la Tabla 3.5, considerando un total de

variables del horno de “X=27” y de calidad “Y=22”. Se observa que el modelo ha mejorado con respecto a los casos anteriores, obteniendo un $R^2=0,51$ y $Q^2=0,45$.

Una vez generado el modelo de regresión PLS, el gráfico de pesos de la Figura 3.23 (*Loading-plot*) muestra qué variables presentan una mayor contribución al modelo de regresión PLS y también qué variables presentan una mayor relación entre sí. Como consecuencia, con el gráfico de pesos se puede ver qué variables del horno X tendrán una mayor influencia con una determinada variable de calidad Y, e incluso si el modelo es bueno (valores de R^2 y Q^2 mayores de 0,50) qué valores habría que dar a X para obtener un determinado valor de Y.

Los parámetros con más peso en el modelo son los más alejados del origen de coordenadas y pueden estar correlacionados positivamente, como la Belita con la Cal Libre, y negativamente, como ocurre la Alita con la Belita. También se observa una correlación directa entre el óxido de sodio de la harina con el sodio del clínker.

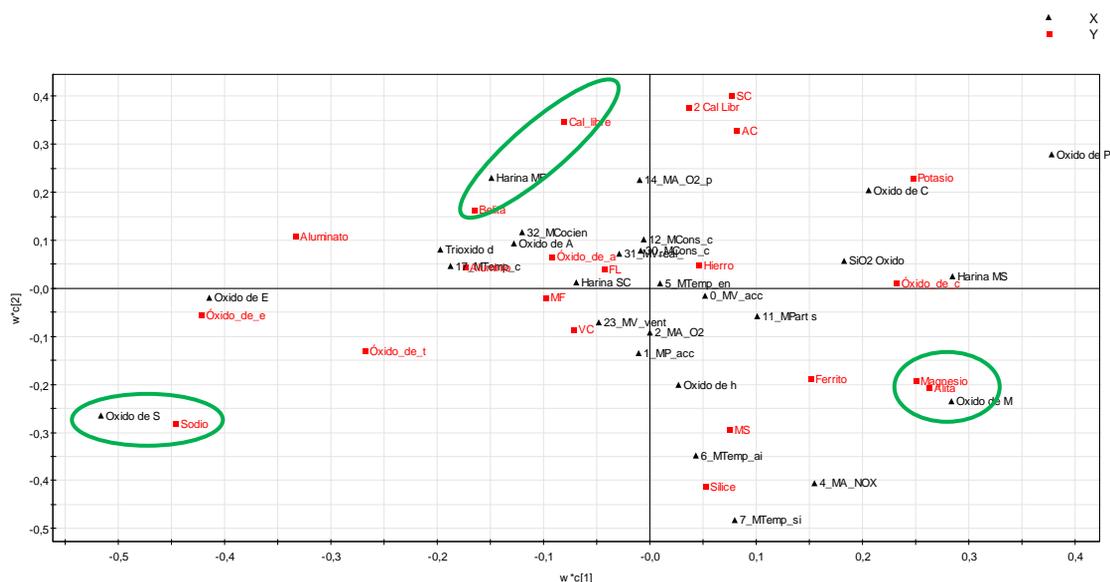


Figura 3.23. Gráfico “*Loading-plot*”, se compara la componente primera $w*c[1]$ con la segunda $w*c[2]$ dentro del Modelo 4 - A1 y se observa el peso de los parámetros.

En el gráfico VIP, Figura 3.24, las variables con un VIP mayor de 1 se consideran las más influyentes en el modelo de regresión. Aparecen ordenadas de mayor a menor importancia.

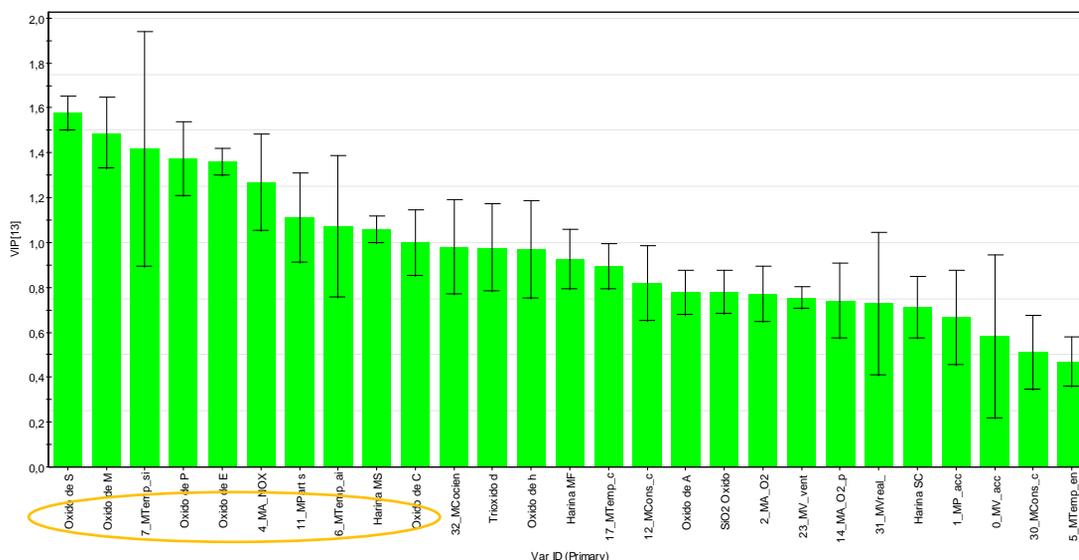


Figura 3.24. Gráfico VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el Modelo 4- A1

Como se pueden ver en la Figura 3.24, los parámetros del horno “X” más importantes para el proceso productivo del Modelo 4-A1, son:

- Óxido de sodio de la materia prima
- Óxido de magnesio de la materia prima
- 7 Temperatura zona sinterización horno
- Óxido de potasio de la materia prima
- Óxido de estroncio de la materia prima
- 4 Análisis NO_x entrada horno
- 11 Consumo carbón en cámara de combustión,
- 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador
- Módulo silícico de la materia prima
- Óxido de calcio de la materia prima

De estos parámetros Teniendo en cuenta estos parámetros y los estudios sucesivos donde se irá mejorando el modelo estadístico, para ello se eliminarán algunos parámetros que no son significativos y sólo ocasionan ruido al modelo.

En las Figuras 3.24, 3.25 y 3.26, se presenta el modelo PLS interpretado por medio de coeficientes de la Alita, Aluminato y Cal Libre. En el eje de abscisas aparecen todos los parámetros del horno que se han considerado en este estudio, descritos en la Tabla 3.5, y en el eje de ordenadas el valor de los coeficientes. En la Figura 3.24, aparecen los parámetros del horno, que más influyen en el parámetro de calidad Alita.

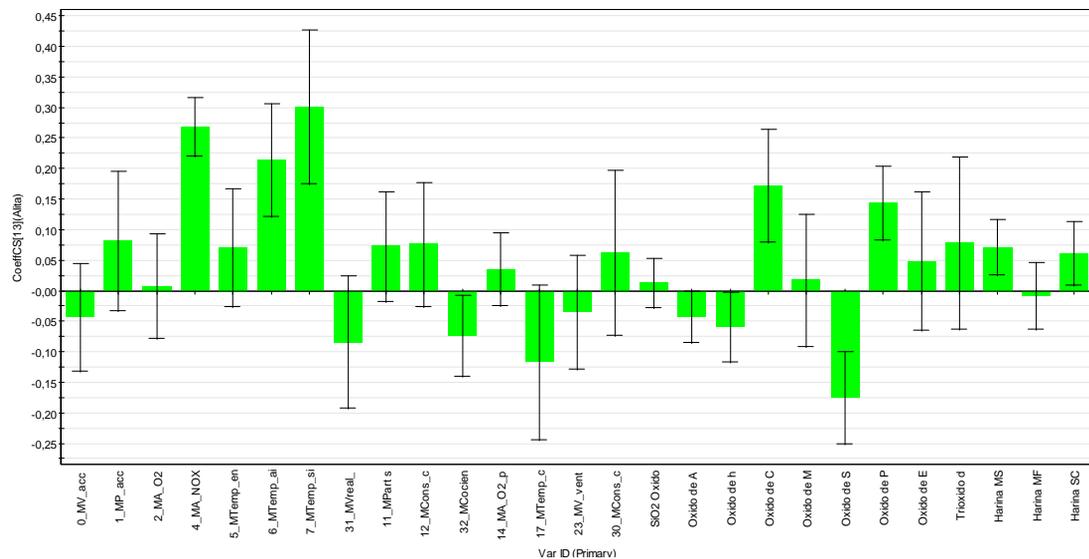


Figura 3.24. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador y los Óxidos de la Harina: Sodio, Calcio y Potasio

Se considera que los que más afectan a cada una de la variables de calidad, son los que tienen un valor más alto (barra verde) tanto positivo como negativo y el intervalo de confianza más estrecho.

En las Figuras 3.25 y 3.26, aparecen los juegos de coeficientes del Aluminato y de la Cal Libre. Se muestran los parámetros del horno (X), que más importancia tienen en la explicación de la variables respuesta (Y).

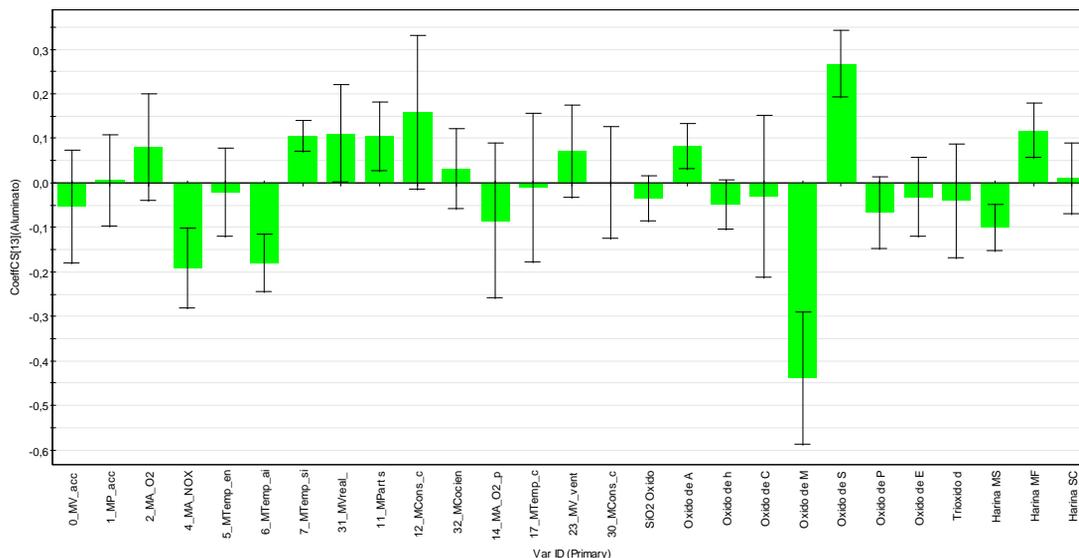


Figura 3.25. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato. Los parámetros más influyentes, son los Óxidos de Magnesio y de Sodio de la Harina de alimentación.

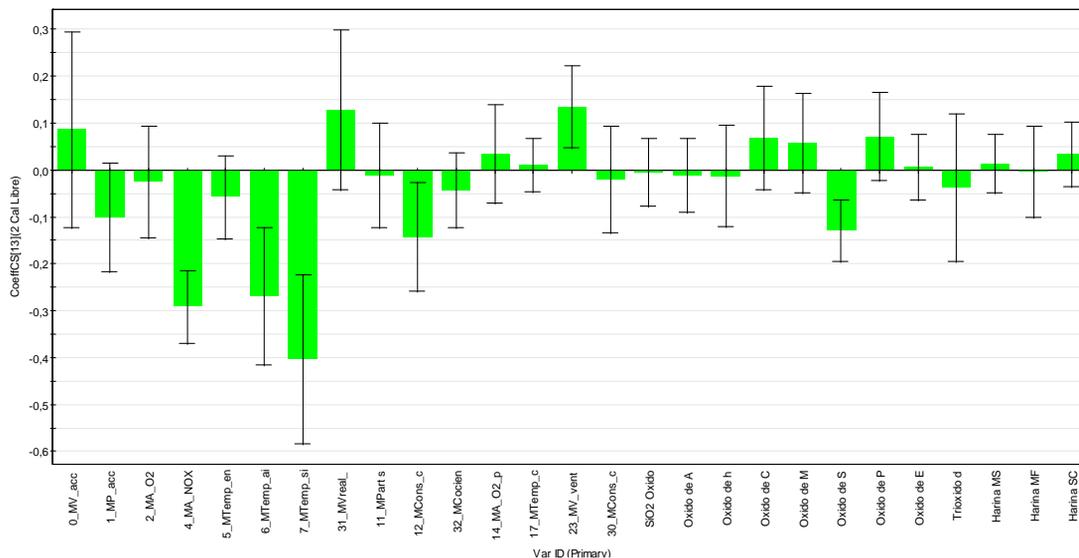


Figura 3.26. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

II. Estudio del Modelo 4. Parte A2 (M4-A2)

Partimos de los parámetros del modelo M4-A1, y se seleccionan 26 parámetros del horno (variables X) y 13 de calidad (variables Y). Según se indica en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el Modelo M4-A2

Parámetros de Horno		Parámetros de Calidad
1 (Potencia accionamiento del horno)	Parámetros Harina	Alita
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	Óxido de Silicio SiO ₂	Belita
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	Óxido de Aluminio Al ₂ O ₃	Aluminato
5 (Temperatura entrada horno)	Óxido de hierro (III) Fe ₂ O ₃	Ferrito
6 (Temperatura secundario)	Óxido de Calcio CaO	Cal libre 1
7 (Temperatura sinterización)	Óxido de Magnesio MgO	Cal libre 2
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Óxido de Sodio Na ₂ O	Módulo fundente
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Óxido de Potasio K ₂ O	Estándar de cal
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Óxido de Estroncio SrO	Módulo silíceo
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Trióxido de Azufre SO ₃	Fase Líquida
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Módulo silíceo	Valor de Costra
30 (Consumo calorífico del carbón)	Módulo Fundente	Aptitud de Cocción
31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)	Estándar de Cal	Óxido de Calcio
32 (Cociente entre 12/11)		

Introducidos todos los parámetros en el programa estadístico, se obtienen un modelo PLS con un $R^2=0,48$ Y $Q^2=0,42$. En la Figura 3.27, aparece el diagrama de pesos (*Loading-plot*) de la primera componente con la segunda, y se observa el peso de los

parámetros en este modelo PLS. Se observa una correlación positiva entre la Alita con los tres parámetros del horno 4, 6 y 7, descritos en la Tabla 3.6. Así como el óxido de sodio de la harina de alimentación con el óxido de sodio del clinker. Se mantiene la correlación negativa entre los dos parámetros de calidad, Alita y Belita.

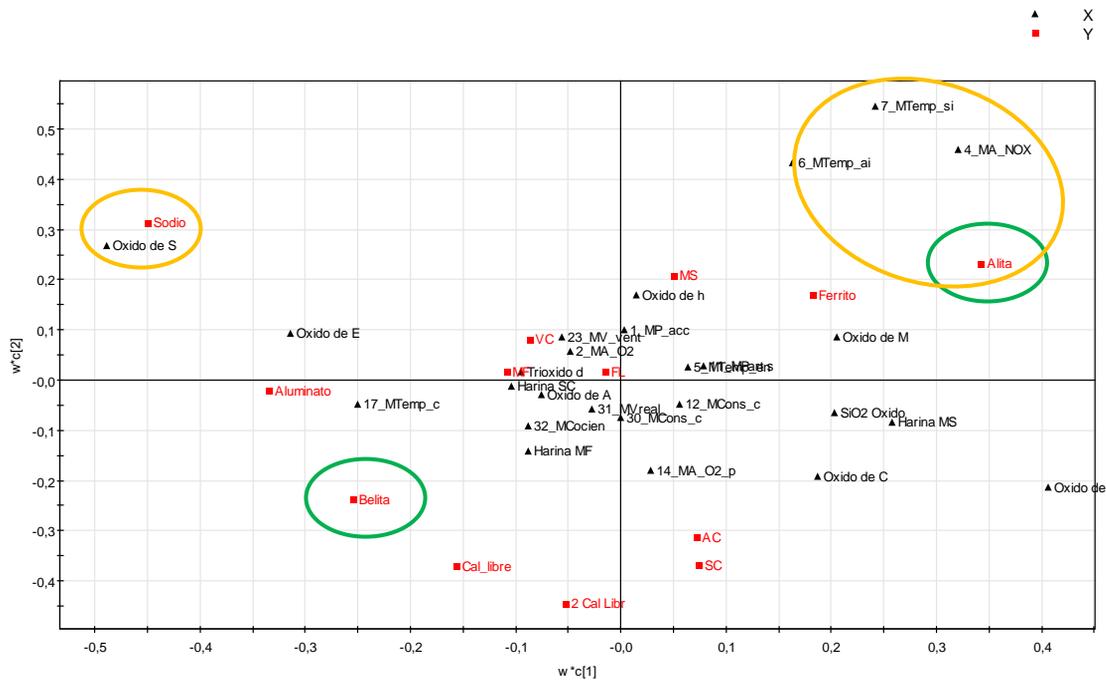


Figura 3.27. Gráfico *Loading-plot*, donde se comparan los pesos PLS de la componente primera $w*c[1]$ con la segunda $w*c[2]$ dentro del modelo M4-A2, y se observa el peso de los parámetros.

Los variables con un gran VIP, mayores que 1, son los que más influyen en el modelo. En la Figura 3.28, aparecen los valores VIP de cada uno de los parámetros del horno, ordenados de mayor a menor importancia. Esto significa que los nueve parámetros marcados son los que más fuertemente contribuyen al modelizado. Son los siguientes:

- Temperatura zona sinterización horno (7)
- Óxido de sodio de la materia prima
- Análisis NO_x entrada horno (4)
- Óxido de potasio de la materia prima
- Temperatura aire secundario entrada enfriador(6)

- Consumo carbón en cámara de combustión (11)
- Óxido de magnesio de la materia prima
- Óxido de estroncio de la materia prima
- Óxido de hierro de la materia prima

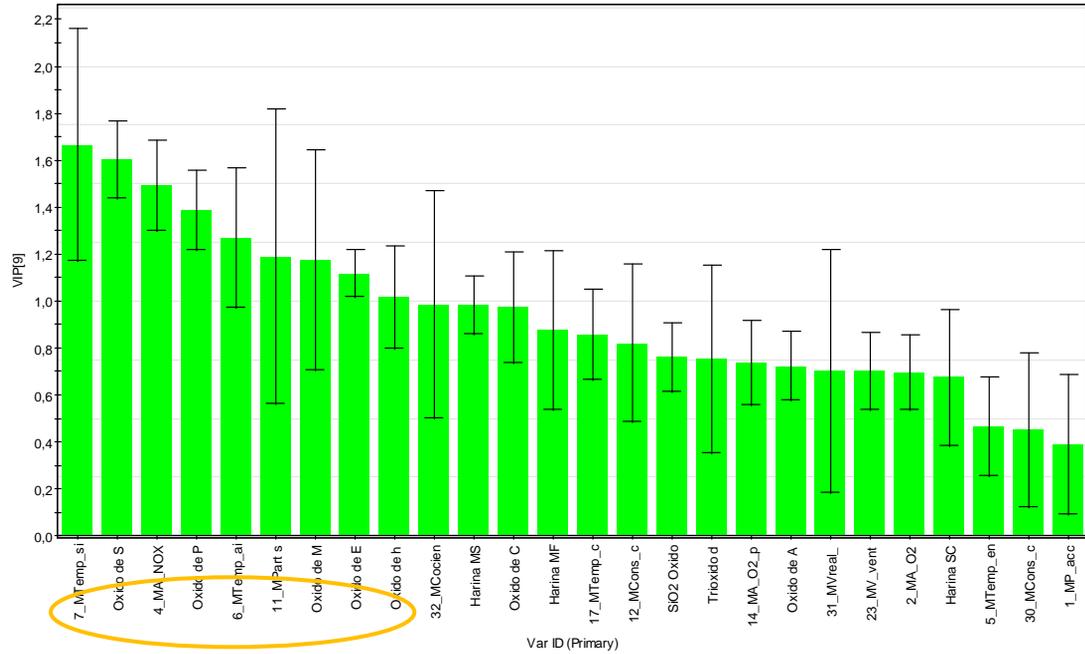


Figura 3.28. Gráfico VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el modelo M4-A2.

En la Figura 3.29, aparece el R^2 y Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado y ver en cuales se está explicando y prediciendo la mayor variabilidad. En este caso, las variables mejor explicadas son, la Alita y el óxido de sodio del clínker con un R^2 y Q^2 igual a 0,89.

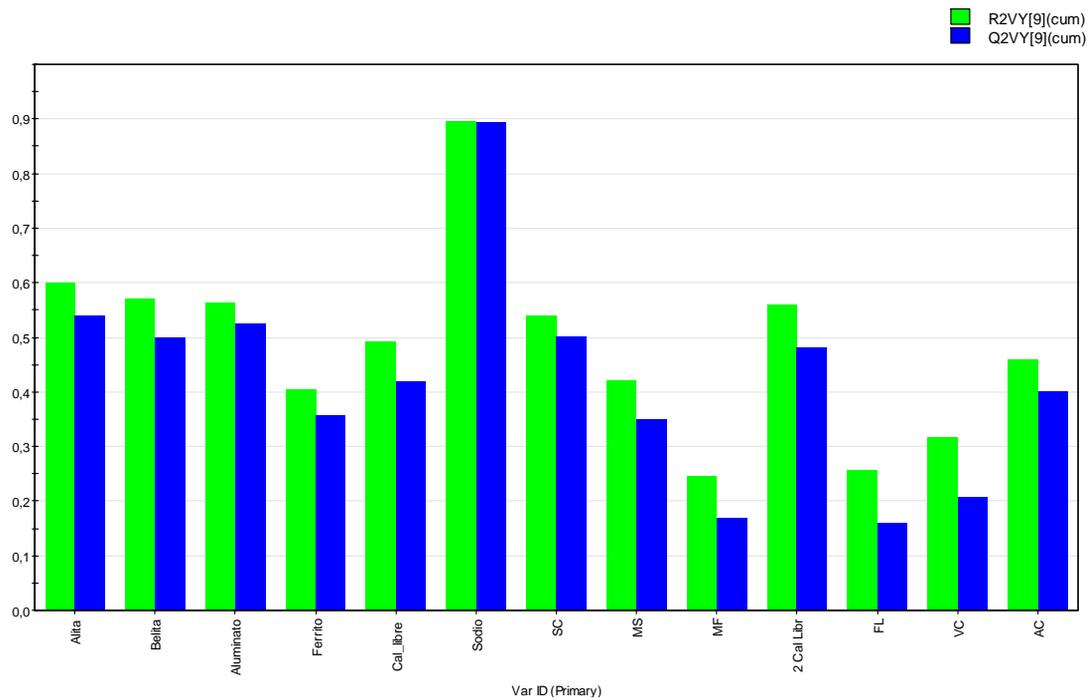


Figura 3.29. Representa el valor de R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables respuesta del bloque Y por separado, para el modelo M4-A2.

En la Figura 3.30, aparecen los coeficientes de la combinación lineal con la que se genera una de las variables Y, el sodio. Observando que los parámetros que más influyen en el óxido de sodio del clínker, son tres óxidos de la harina: óxido de sodio, potasio y estroncio.

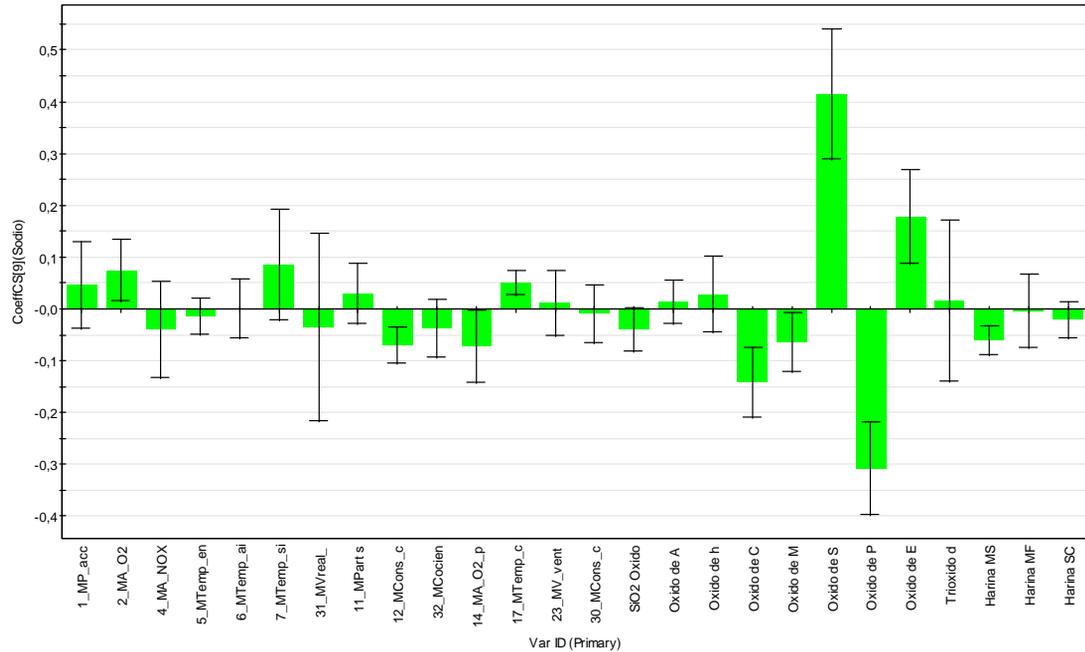


Figura 3.30. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, óxido de sodio del clínker. Los parámetros más influyentes, son los óxidos de Sodio, Potasio y Estroncio de la Harina.

III. Estudio del Modelo 4. Parte A2 (M4-A3)

Para este caso del Modelo 4, parte A, se introducen en el programa estadístico los parámetros que aparecen en la Tabla 3.7. Se consideran 23 parámetros del horno y ocho parámetros de calidad. Esta elección se realiza teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los modelos estudiados anteriormente, dónde se observa la importancia de todos los parámetros.

Tabla 3.7. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el modelo M4-A3

Parámetros de Horno		Parámetros de Calidad
1 (Potencia accionamiento del horno)	31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)	Alita
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	32 (Cociente entre 12/11)	Belita
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	Parámetros Harina	Aluminato

5 (Temperatura entrada horno)	Óxido de Silicio SiO ₂	Ferrito
6 (Temperatura secundario)	Óxido de Aluminio Al ₂ O ₃	Cal libre 1
7 (Temperatura sinterización)	Óxido de hierro (III) Fe ₂ O ₃	Cal libre 2
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Óxido de Calcio CaO	Estándar de cal
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Óxido de Magnesio MgO	Sodio
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Óxido de Sodio Na ₂ O	
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Óxido de Potasio K ₂ O	
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Óxido de Estroncio SrO	
30 (Consumo calorífico del carbón)	Trióxido de Azufre SO ₃	

Introducidos los parámetros de calidad y horno dentro del programa SIMCA, se obtiene un modelo con un $R^2=0,57$ y $Q^2=0,53$, Figura 3.31. Se aprecia que los valores han aumentado de un R^2 (varianza explicada) de 0,30 en los modelos anteriores a 0,57 para el M4-A3; lo mismo ocurre con el Q^2 (varianza predictiva). La habilidad predictiva, viene dada por la bondad del parámetro de predicción Q^2 . En el contexto del PLS, los términos R^2 Y Q^2 se refieren generalmente a la varianza explicada en el bloque Y, es decir en las respuestas.

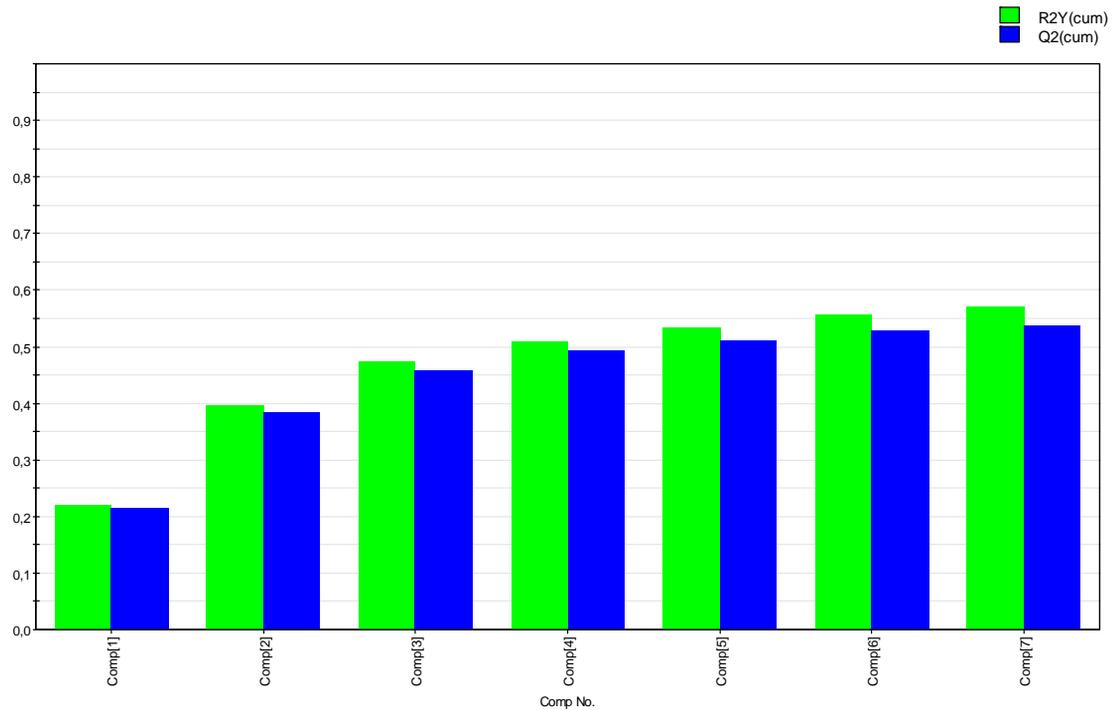


Figura 3.31. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, de las componentes del modelo M4-A3.

La Figura 3.31, se muestra la evolución de R^2Y y Q^2Y con el aumento de la complejidad del modelo. En este caso, la habilidad predictiva (Q^2Y) no aumenta apreciablemente más allá del cuarto componente PLS.

En la Figura 3.32, se muestra la gráfica *Loading-plot*, donde aparecen los pesos de la primera componente con la segunda. Se observa el peso de los parámetros del modelo M4-A3. En este caso se mantiene una correlación positiva entre el parámetro de calidad, Alita y los parámetros del horno, designados por los números: 7, 6, 4; así como entre el porcentaje de sodio del clínker y el óxido de sodio de la materia prima. Existe una correlación negativa entre la Alita y la Belita, como se ha observado en todos los modelos estudiados.

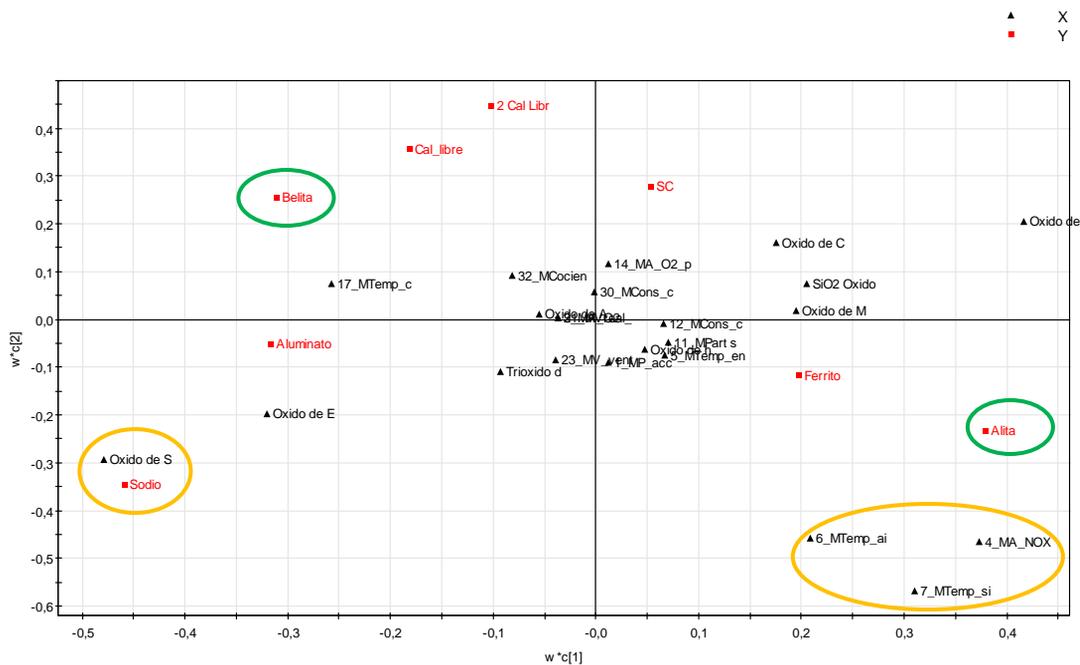


Figura 3.32. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ con la segunda $w^*c[2]$ dentro del modelo M4-A3, y se observa el peso de los parámetros.

Como se ha dicho a lo largo del capítulo, las variables con un gran VIP, mayores que 1, son muy influyentes en el modelo de regresión. En la Figura 3.33, aparecen los valores VIP de cada una de las variables del modelo de regresión ordenados de mayor importancia a menor.

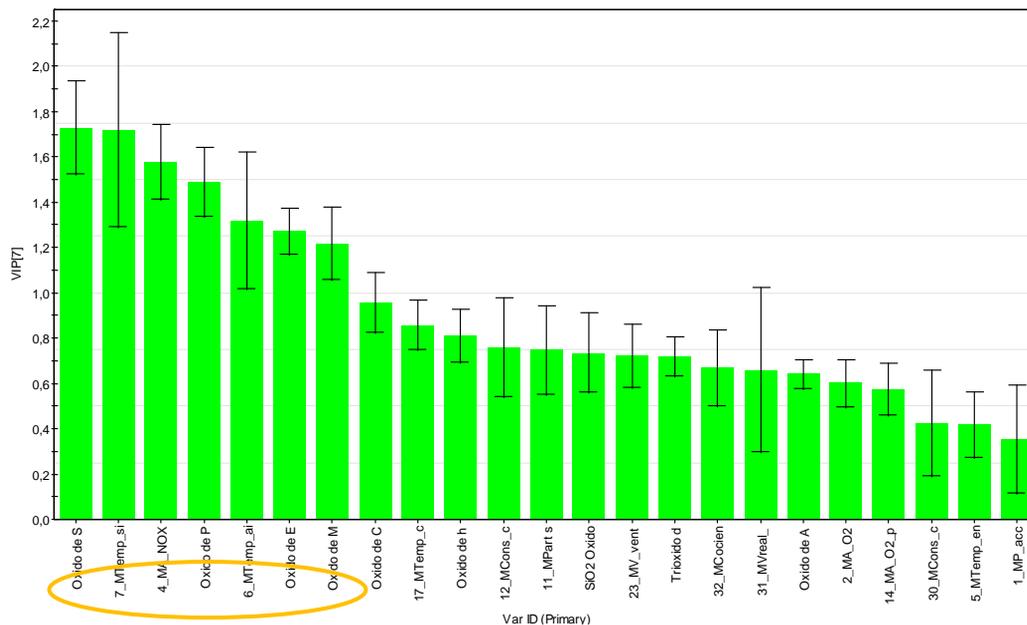


Figura 3.33. Gráfico VIP, representa los parámetros más influyentes en el modelo M4-A3.

De todos los parámetros del horno, los siete que contribuyen más fuertemente al modelizado se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Parámetros del Horno más influyentes en el Modelo M4-A3

7 Temperatura zona sinterización horno	Óxido de sodio de la harina
4 Análisis NO_x entrada horno	Óxido de potasio de la harina
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador	Óxido de magnesio de la harina
Óxido de estroncio de la harina	Óxido de calcio de la harina

En la Figura 3.34, se muestra la variabilidad de cada una de las variables del bloque Y. Se refleja el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado, y ver en qué variables el modelo se está comportando mejor. En este caso, las variables mejor explicadas son, la Alita con un 0,60 y el óxido de sodio del clínker con un R^2 y Q^2 igual a 0,89.

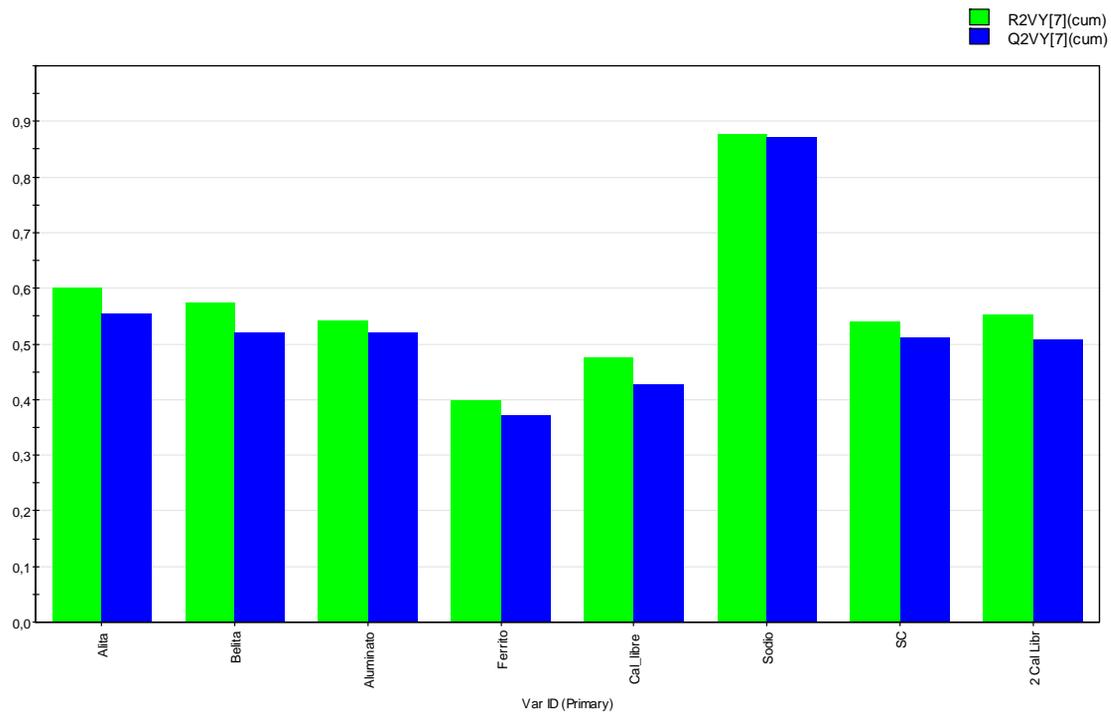


Figura 3.34. Representa el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado.

En las Figuras 3.35, 3.36, 3.37, 3.38 y 3.39, se observa el modelo PLS por medio de coeficientes, de los parámetros del horno que más influyen en cada una de las variables de calidad que se han seleccionado, Alita, Belita, Aluminato, Ferrito, Cal Libre. En el eje de abscisas aparecen todos los parámetros del horno introducidos en este modelo M4-A3. Y en el eje de ordenadas aparecen los valores de los coeficientes de cada una de estas variables.

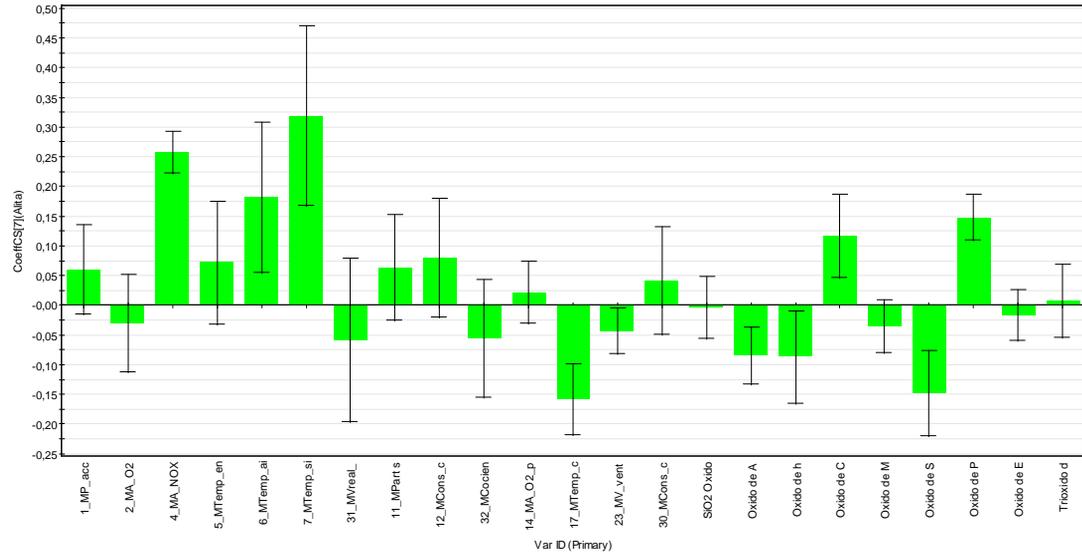


Figura 3.35. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

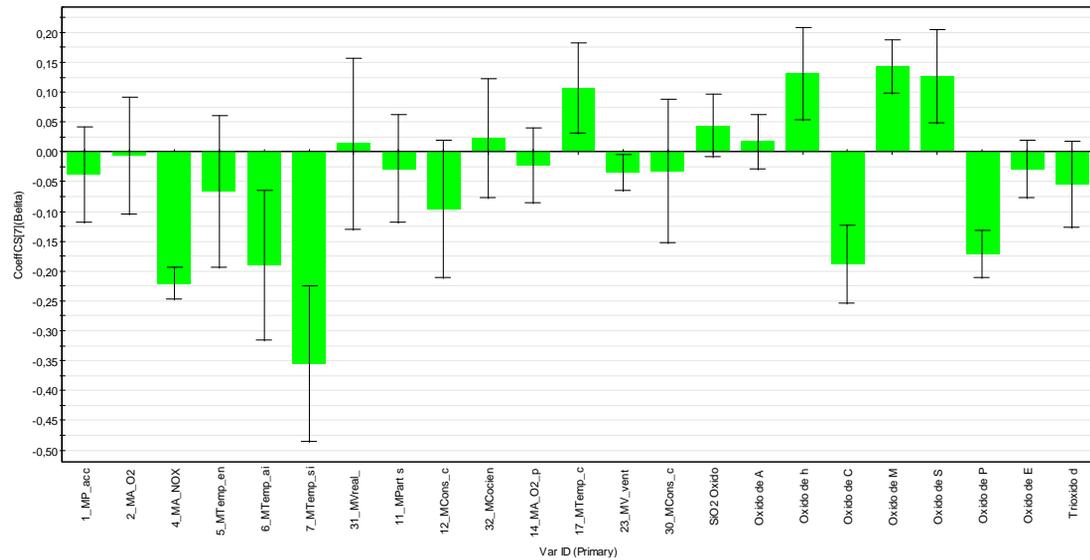


Figura 3.36. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Belita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador y el óxido de Calcio.

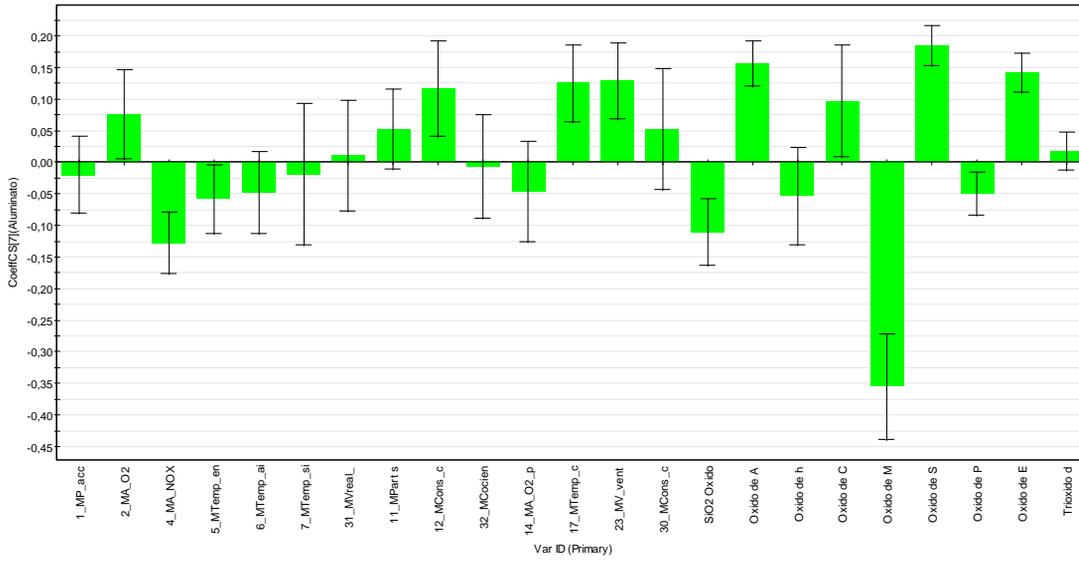


Figura 3.37. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato. Los parámetros más influyentes, son los óxidos de Magnesio, Sodio y Aluminio de la harina de alimentación.

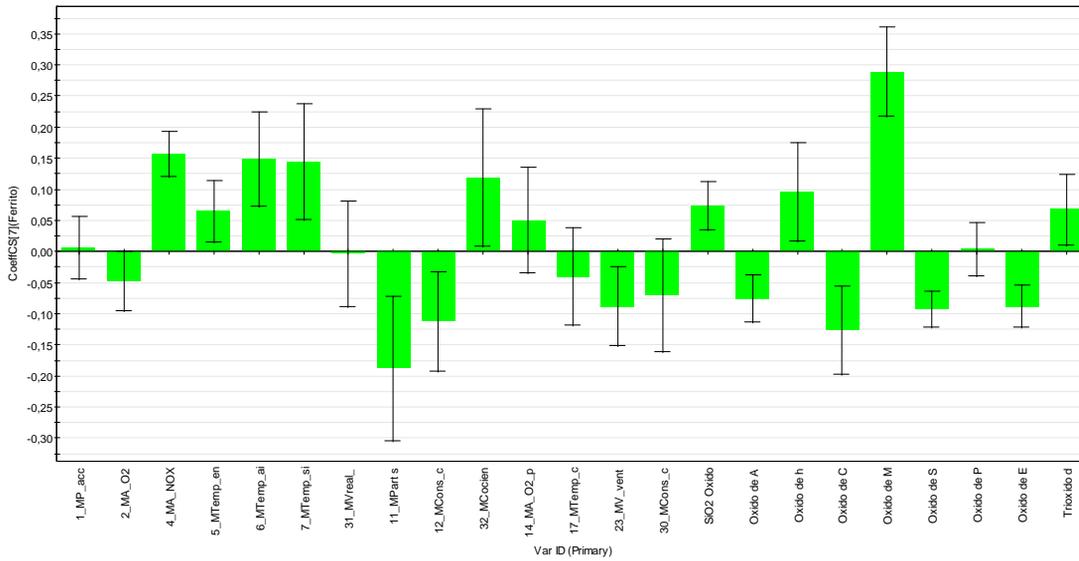


Figura 3.38. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Ferrito. Los parámetros más influyentes, son el óxido de Magnesio de la harina de alimentación y el consumo de carbón en cámara de combustión (11).

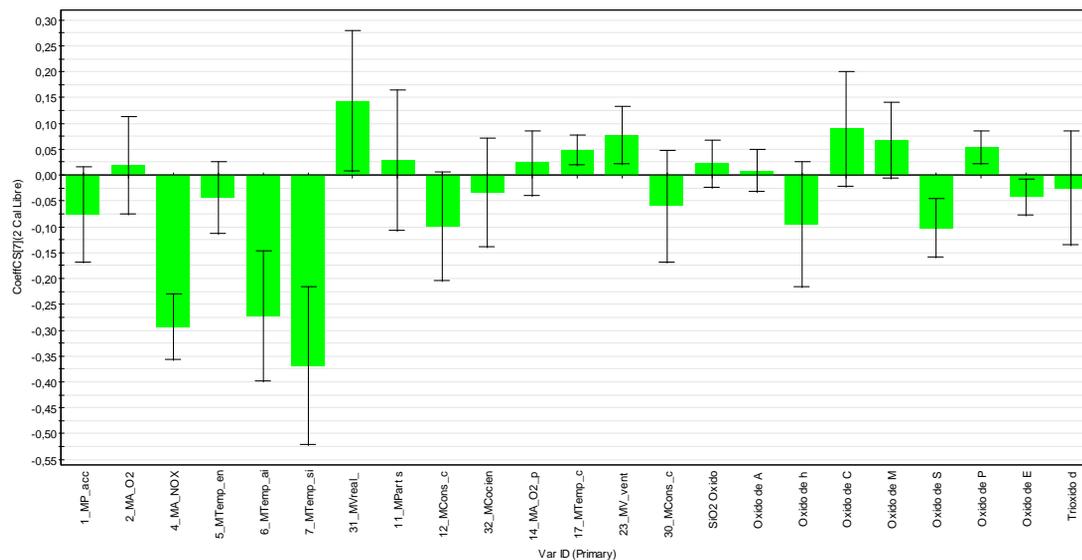
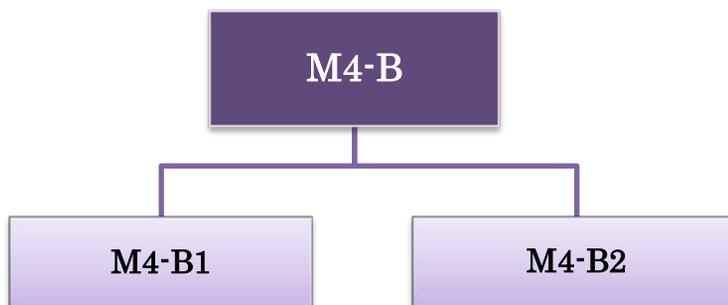


Figura 3.39. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal libre. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

3.7.4.2. Estudio Modelo 4. Parte B (M4-B)

Se consideran los mismos valores que en la parte A, pero incluyendo el parámetro de calidad denominado, Peso Litro. El número total de observaciones son de 1018, tomadas desde el mes de marzo de 2010 al mes de septiembre del mismo año. Se estudian dos situaciones, como se indica en el organigrama siguiente:



M4-B1.- Se consideran todos los parámetros que aparecen en la Tabla 3.9

M4-B2.- Se consideran los parámetros que aparecen en la Tabla 3.11

I. Estudio del Modelo 4. Parte B1 (M4-B1)

En esta parte se realizan los mismos pasos que en la Parte A, pero se incrementa al estudio estadístico, el parámetro de calidad “Peso Litro”. El estudio cuenta con 1018 observaciones, y cada una con sus correspondientes parámetros de horno y de calidad, según aparecen en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el modelo M4-B1

Parámetros de Horno		Parámetros de Calidad
1 (Potencia accionamiento del horno)	30 (Consumo calorífico del carbón)	Alita
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)	Belita
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	32 (Cociente entre 12/11)	Aluminato
5 (Temperatura entrada horno)	Parámetros Harina	Ferrito
6 (Temperatura secundario)	Óxido de hierro (III) Fe ₂ O ₃	Cal libre 1
7 (Temperatura sinterización)	Óxido de Calcio CaO	Cal libre 2
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Óxido de Magnesio MgO	Peso Litro
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Óxido de Sodio Na ₂ O	Estándar de cal
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Óxido de Potasio K ₂ O	
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Módulo silícico	
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Módulo Fundente	

Se introducen en el programa SIMCA, los parámetros del horno “X=21” y los de calidad “Y=8” de las 1018 observaciones. Resulta un modelo con 7 componentes, y con $R^2=0,53$ y $Q^2=0,50$.

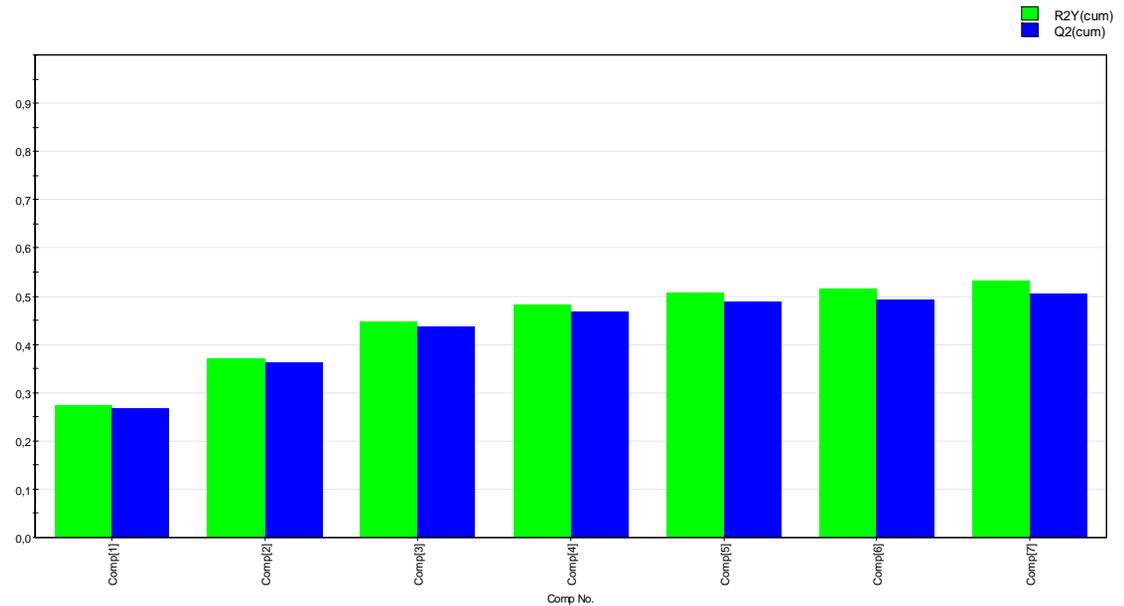


Figura 3.40. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, de las componentes del modelo M4-B1.

Una vez generado el modelo de regresión PLS, Figura 3.40, se muestra el gráfico *Loading-plot*, Figura 3.41, en él aparecen los pesos de la primera componente del modelo con la segunda, y se observa el peso de los parámetros en el modelo PLS. Así, como qué variables del horno X tendrán una mayor influencia con una determinada variable de calidad Y, e incluso si el modelo es bueno (valores de R^2 y Q^2 mayores de 0,50), qué valores habría que dar a X para obtener un determinado valor de Y.

Como en los modelos estudiados, los parámetros más alejados del origen de coordenadas en la Figura 3.41, son los que tienen más peso y resultan ser los más influyentes. Se mantienen las mismas correlaciones positivas y negativas entre los parámetros, lo que confirma las correlaciones existentes entre los parámetros. Positiva entre la Alita, Peso Litro y los parámetros del Horno denominados por 7, 4, y 6. Así como la Belita con la Cal libre; y negativa la Alita con la Belita.

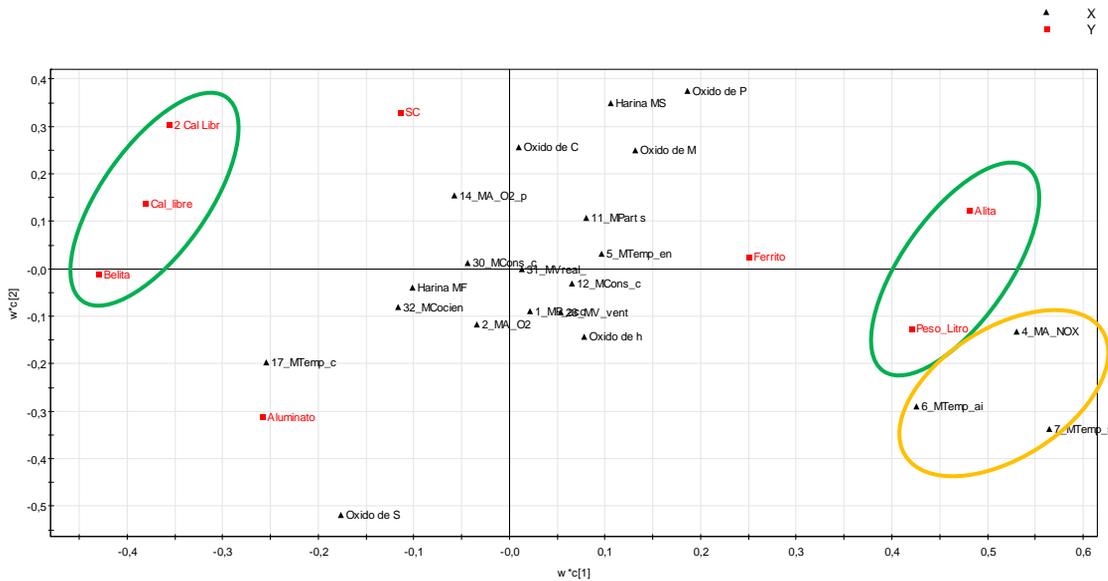


Figura 3.41. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ con la segunda $w^*c[2]$ dentro del modelo M4-B1, y se observa el peso de los parámetros.

En la Figura 3.42, aparecen los predictores con un gran VIP, mayores que 1, siendo los más influyentes en el modelo. Esto significa que los seis primeros parámetros con un $VIP > 1$, contribuyen fuertemente al modelizado M4-B1.

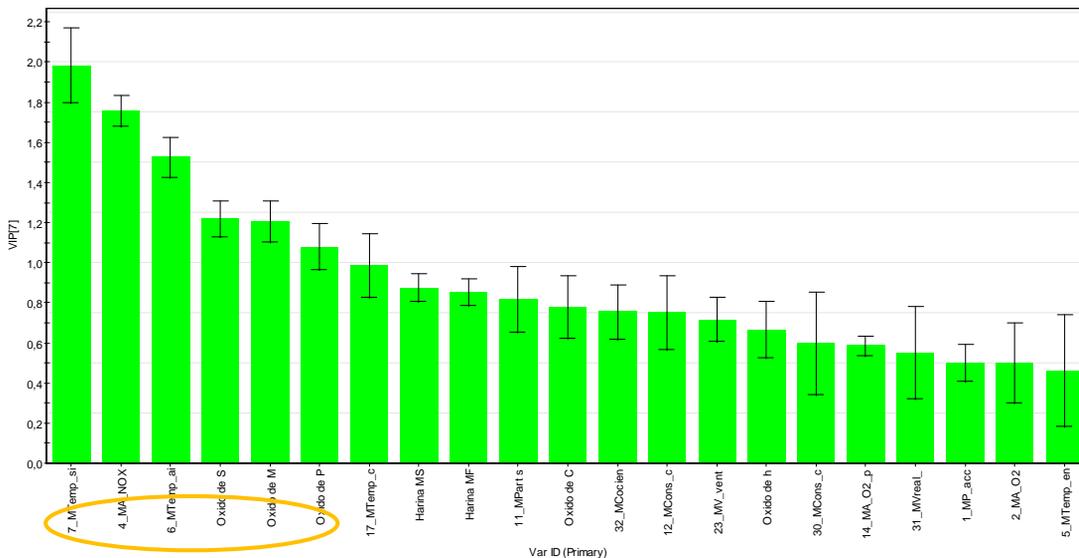


Figura 3.42. VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el modelo M4-B1.

Los parámetros más influyentes en el modelo, aparecen en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Parámetros más influyentes en el Modelo M4-B1

7 Temperatura zona sinterización horno	Óxido de sodio de la harina
4 Análisis NO _x entrada horno	Óxido de magnesio de la harina
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador	Óxido de potasio de la harina

En la Figura 3.43, aparece el modelo PLS interpretado por medio de coeficientes. Se representan las respuestas individuales de los parámetros Y de calidad y se refleja el R² y el Q² que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado, con el objetivo de ver, al margen de la visión global, en qué variables el modelo se está comportando mejor. En el eje de abscisas se muestran los parámetros de calidad (variables respuesta) y en ordenadas los valores de R² y Q².

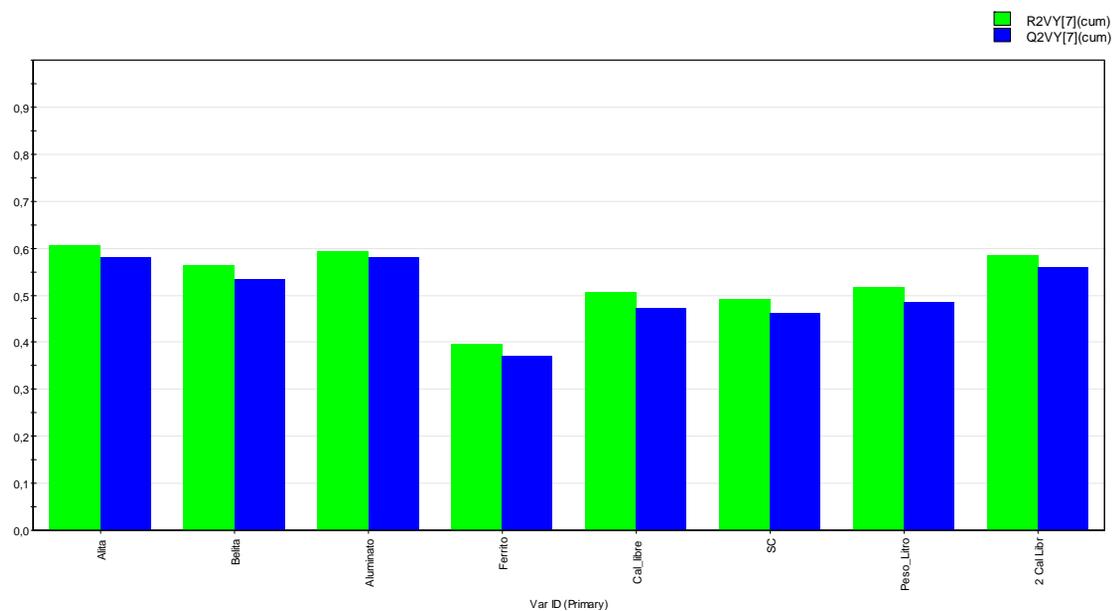


Figura 3.43. Representa el R² y el Q² que el modelo M4-B1, es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado.

En las siguientes Figuras 3.44, 3.45, 3.46 y 3.47, aunque se podrían mostrar el conjunto de coeficientes de las 8 variables respuesta consideradas, sólo se han representado los juegos de coeficientes de la Alita, del Aluminato, de la Cal Libre y del Peso litro, al ser las que tienen un R^2 y Q^2 más elevados.

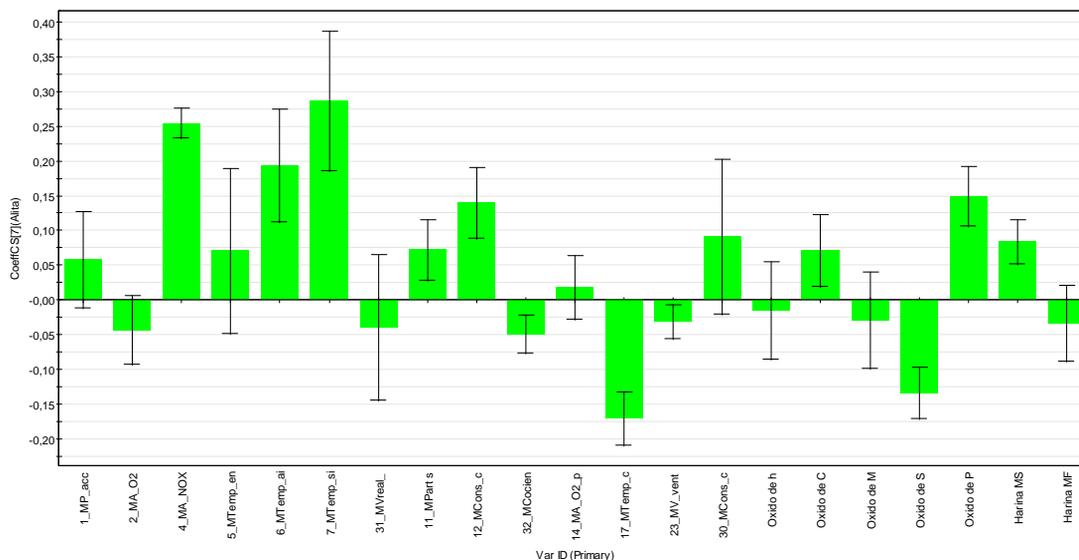


Figura 3.44. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Alita. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

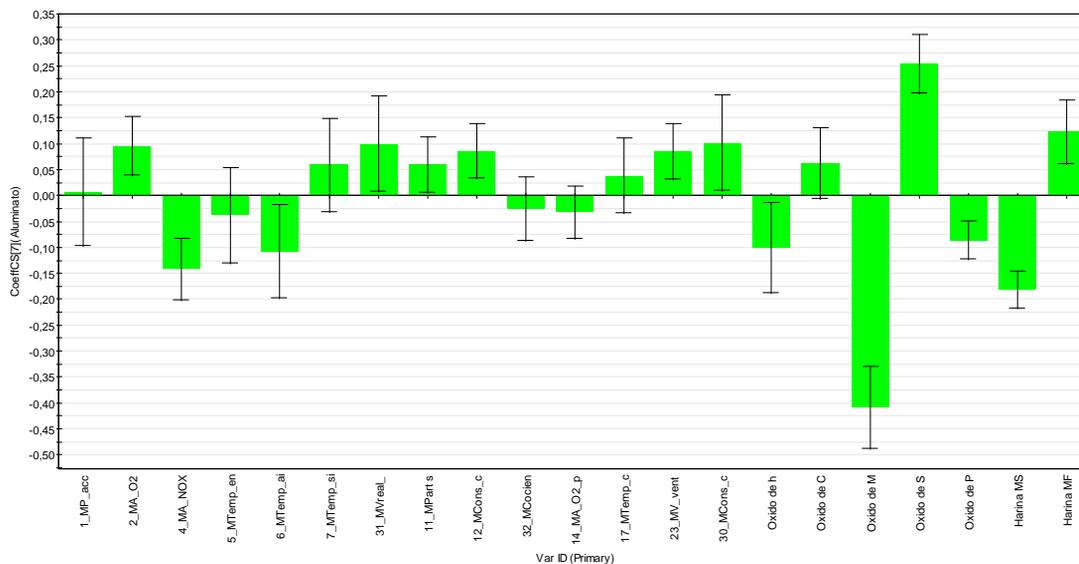


Figura 3.45. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Aluminato. Los parámetros más influyentes, son los óxidos de Magnesio y Sodio de la harina de alimentación.

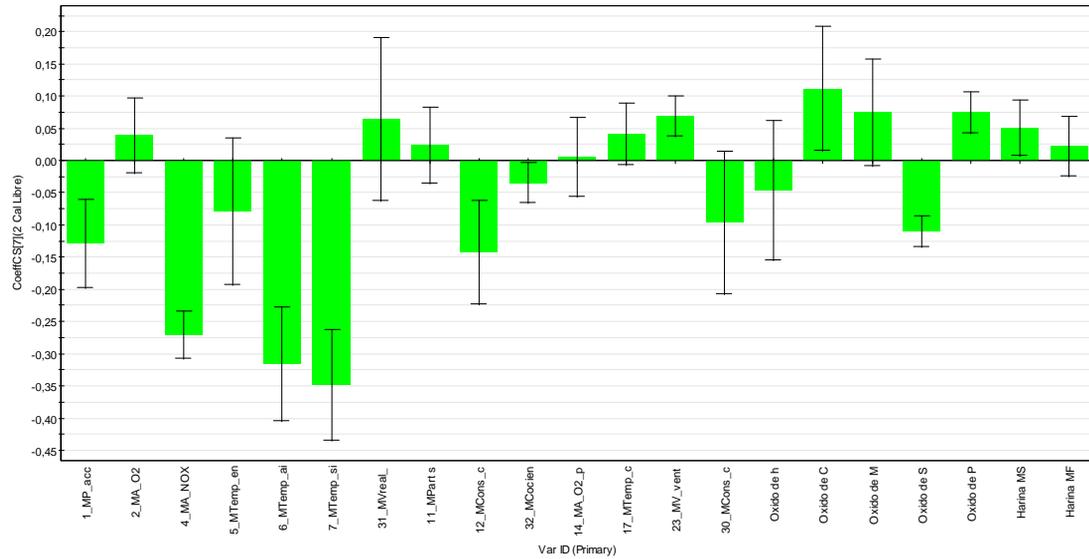


Figura 3.46. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Cal libre 2. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno, 6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

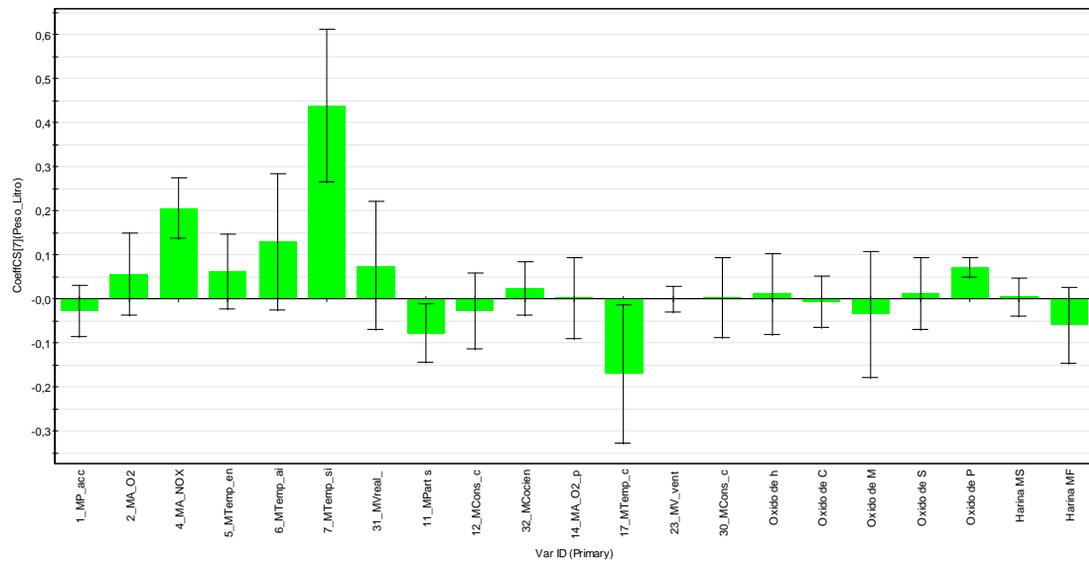


Figura 3.47. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso litro. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno.

II. Estudio del Modelo 4. Parte B2 (M4-B2)

Se parte de los parámetros considerados en el modelo M4-B1, y se describen en la Tabla 3.11, con la diferencia que sólo se consideran los óxidos de la harina y se estudia también el sodio dentro de los de calidad. El número de observaciones son 1018, las mismas que en el modelo M4-B1. Se consideran 23 parámetros del horno y 9 de calidad, según se muestra en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Parámetros del horno y de calidad seleccionados para el modelo M4-B2

Parámetros de Horno		Parámetros de Calidad
1 (Potencia accionamiento del horno)	31 (Valor real harina crudo salida 1 y 2 homog.)	Alita
2 (Análisis de O ₂ entrada Horno)	32 (Cociente entre 12/11)	Belita
4 (Análisis de NO _x entrada Horno)	Parámetros Harina	Aluminato
5 (Temperatura entrada horno)	Óxido de Silicio SiO ₂	Ferrito
6 (Temperatura secundario)	Óxido de Aluminio Al ₂ O ₃	Cal libre 1
7 (Temperatura sinterización)	Óxido de hierro (III) Fe ₂ O ₃	Peso litro
11 (Consumo carbón en cámara de combustión)	Óxido de Calcio CaO	Cal libre 2
12 (Consumo carbón en quemador principal)	Óxido de Magnesio MgO	Estándar de cal
14 (Análisis O ₂ precalentador)	Óxido de Sodio Na ₂ O	Sodio
17 (Temperatura clínker salida enfriador)	Óxido de Potasio K ₂ O	
23 (Velocidad de giro del ventilador de aire primario)	Óxido de Estroncio SrO	
30 (Consumo calorífico del carbón)		

Todas las observaciones con los parámetros elegidos para este modelo, se introducen en el programa estadístico SIMCA, y se obtienen de forma automática un modelo de 8 componentes con un $R^2=0,58$ Y $Q^2=0,55$, Figura 3.48. Los valores de la varianza explicada y predictiva, han aumentado con respecto a los modelos estudiados anteriormente. Al tener unos valores de R^2 y Q^2 mayores de 0,50, considerado un modelo bueno, se puede predecir qué valores habría que dar a X para obtener un determinado valor de Y.

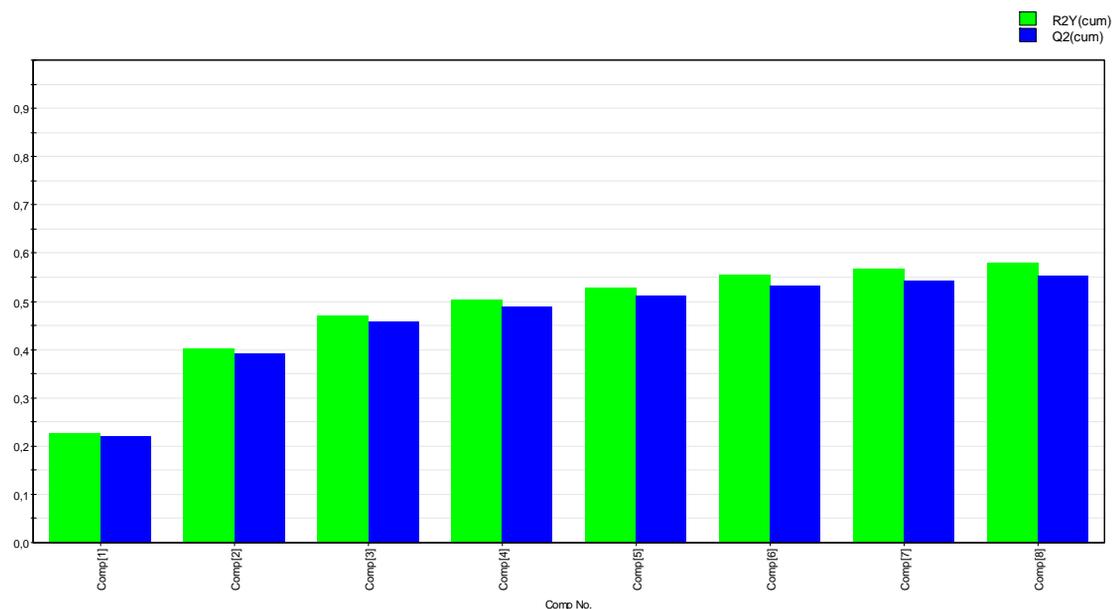


Figura 3.48. Gráfico que representa el R^2 y Q^2 acumuladas, de las componentes del modelo M4-B2

En la Figura 3.49, se muestra la gráfica *Loading-plot*, donde aparecen los pesos de la primera componente con la segunda. Se observa el peso de los parámetros del modelo M4-B2. En este caso se mantiene una correlación positiva entre los parámetros de calidad, Alita y Peso litro con los parámetros del horno, designados por los números: 7, 6, 4; así como entre el porcentaje de sodio del clínker y el óxido de sodio de la materia prima. Como en los modelos anteriores se mantiene una correlación negativa entre la Alita y la Belita.

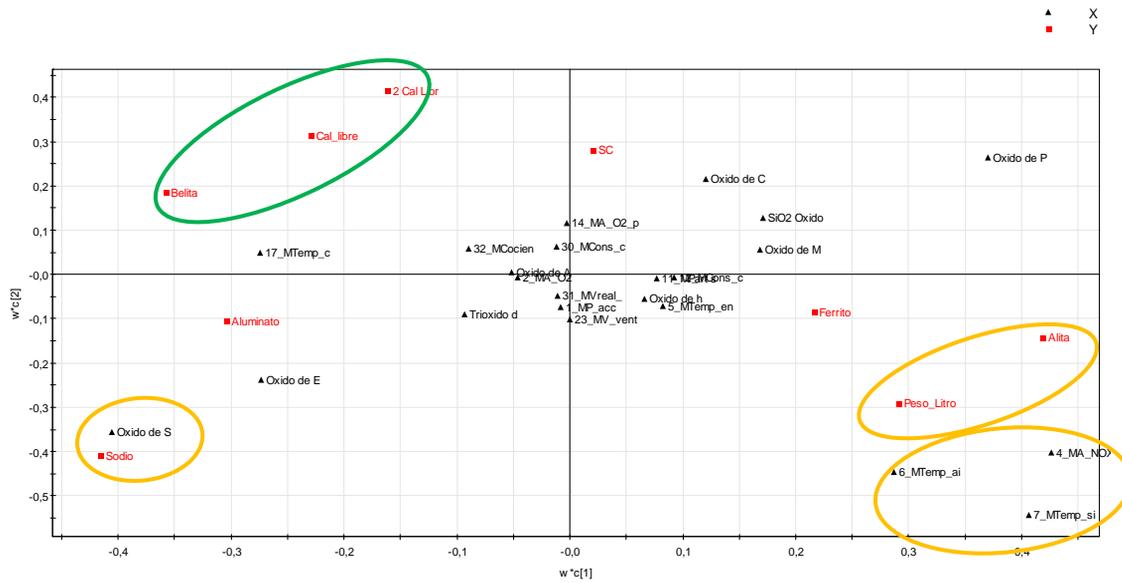


Figura 3.49. Comparación de los pesos PLS de la componente primera $w^*c[1]$ con la segunda $w^*c[2]$ dentro del modelo M4-B2, y se observa el peso de los parámetros.

Los predictores con un gran VIP, mayores que 1, son los que más influyen en el modelo PLS. En la Figura 3.50, aparecen los valores VIP de cada una de las variables del modelo de regresión, ordenados de mayor a menor. De todos los parámetros del horno, los siete parámetros marcados son los que contribuyen fuertemente al modelizado.

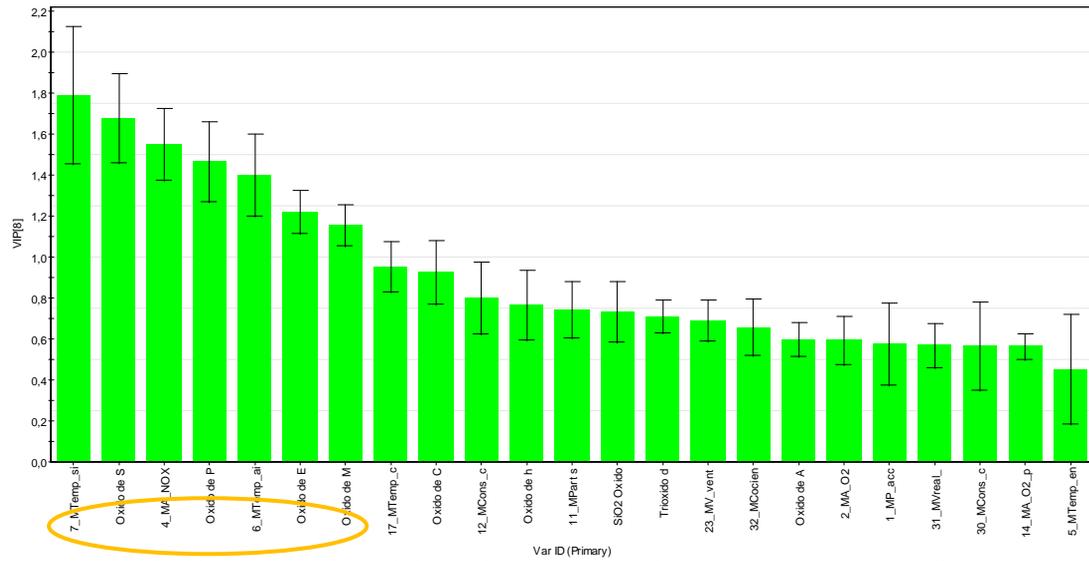


Figura 3.50. Gráfico VIP del modelo PLS, representa los parámetros más influyentes en el modelo M4-B2.

Los parámetros más influyentes en el modelo M4-B2 son los que aparecen en la Tabla 3.12.

7 Temperatura zona sinterización horno	Óxido de sodio de la harina
4 Análisis NO_x entrada horno	Óxido de potasio de la harina
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador	Óxido de magnesio de la harina
Óxido de estroncio de la harina	

En la Figura 3.51, se representa el modelo PLS por medio de coeficientes, donde aparecen las respuestas individuales de los parámetros Y de calidad. Se refleja el R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado, y ver en que variables el modelo se comporta mejor. En este caso, las variables mejor explicadas son, la Alita con un valor mayor de 0,60 y el óxido de sodio del clínker con un R^2 y Q^2 igual a 0,90. También tienen unos valores considerables, la Cal libre, la Belita y el Aluminato, cercanos al 0,6.

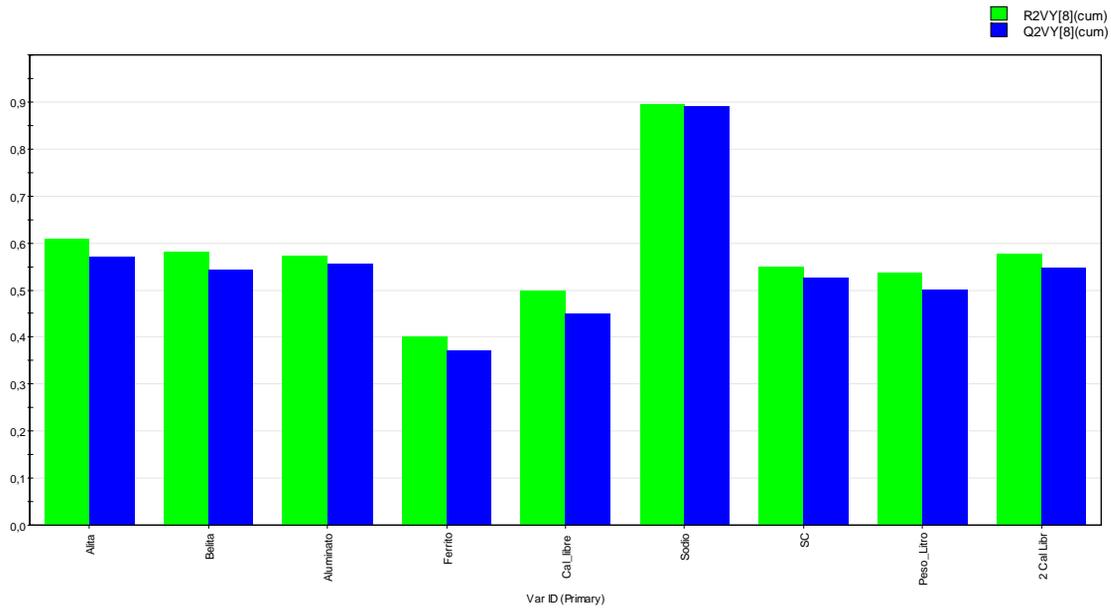


Figura 3.51. Representael R^2 y el Q^2 que el modelo es capaz de explicar en cada una de las variables del bloque Y por separado. En abscisas aparecen los parámetros de calidad (Y) y en ordenadas el valor de la variabilidad, para el modelo M4-B2.

En esta Figura 3.52, aparece el modelo PLS interpretado por medio de coeficientes para el Peso litro, dónde se observan los parámetros del horno, que más influyen en el parámetro de calidad.

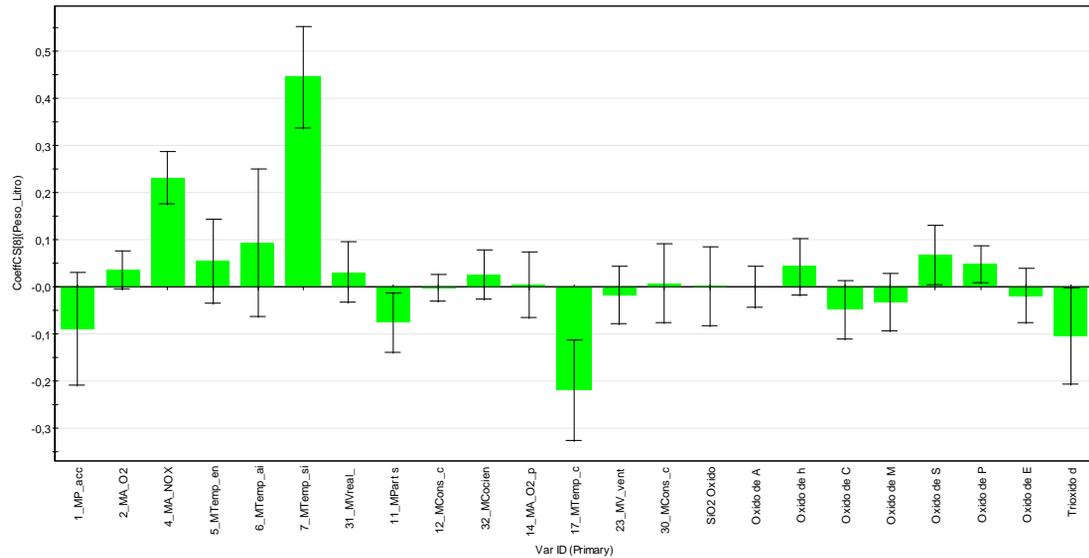


Figura 3.52. Gráfico de Coeficientes para la variable Y, Peso litro. Los parámetros más influyentes, son: 7 Temperatura zona sinterización horno, 4 Análisis NO_x entrada horno y 17 Temperatura clínker salida enfriador.

3.8. Conclusiones Parciales

Se realiza el mismo tratamiento y se utiliza el mismo programa estadístico para todos los datos y los distintos casos estudiados.

Se realiza un estudio de regresión multivariante PLS, y un modelo discriminante PLS-DA. Del modelo discriminante, Figura 3.9, se observa claramente y se puede advertir que de los cuatro periodos estudiados, en los dos últimos no hay variación y se considera uno sólo (color azul y verde). Se comprueba que los parámetros en estos dos periodos no han variado, por eso, aparece como un único grupo de puntos.

Se han considerado los parámetros del horno y los de calidad. Entre ellos se han buscado las correlaciones que pueden existir y así poder encontrar las que más influyan en el modelo y de forma individual los que afectan más a cada parámetro.

1. En el **Modelo 1 (M1)**, se consideran todos los parámetros de horno ($X = 23$) y calidad ($Y = 22$) y con 2926 observaciones, después de realizar el estudio estadístico, se obtiene que los parámetros más importantes del horno son:

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO_x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

2. En el **Modelo 2 (M2)**, se consideran los parámetros de horno ($X = 14$) y calidad ($Y = 12$), el resultado de los parámetros más influyentes en el modelo, será el mismo que en el Modelo 1, según se indica a continuación:

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO_x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

Además se observa que estos tres parámetros del horno son los que más afectan al parámetro de calidad, Alita, en el Modelo M2.

3. Se hace lo mismo en el **Modelo 3 (M3)**, pero se incluye dentro de los parámetros de calidad el Peso Litro. Es decir el número de los parámetros de calidad se incrementa en uno más, teniendo en cuenta nueve. Se obtiene el mismo resultado que en los dos modelos anteriores, M1 y M2.
4. El **Modelo 4 (M4)**, se incluyen los parámetros de la materia prima de entrada “harina”, consisten en 12 parámetros divididos en nueve óxidos más los tres módulos. El estudio se realiza durante el 3º y 4º periodo, según se indica en la Tabla 3.4, con un total de 1105 observaciones.

Éste modelo se divide en dos partes A y B. La diferencia principal entre ambas, es que en la parte B, se introduce el Peso litro como parámetro de calidad.

5. En la parte A, se plantean tres situaciones: M4-A1, M4-A2, M4-A3. En cada una de ellas lo que se pretende es mejorar el modelo PLS, hasta obtener una varianza explicada de $R^2=0,57$ y una varianza predictiva de $Q^2=0,53$.

Después de estudiar los gráficos de pesos y de VIP, en cada modelo M4-A, se deduce que para este modelo, los parámetros más influyentes, son:

7 Temperatura zona sinterización horno	Óxido de sodio de la harina
4 Análisis NO _x entrada horno	Óxido de potasio de la harina
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador	Óxido de magnesio de la harina
Óxido de estroncio de la harina	Óxido de calcio de la harina

Se mantiene la influencia en los parámetros de calidad **Alita y Cal libre**, como en los modelos anteriores. Se comprueba que les afecta más los parámetros del proceso productivo, que los de la materia prima de alimentación, según se indica a continuación:

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO _x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

Y sin embargo, para parámetros de calidad como el Aluminato, tiene gran influencia algunos óxidos de la materia prima de alimentación, como son:

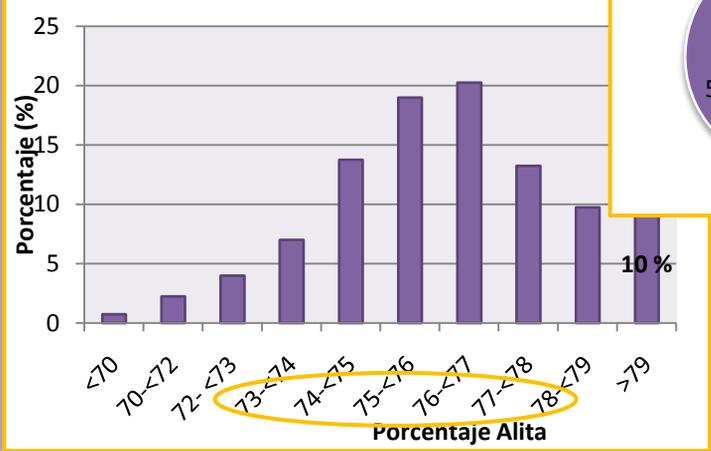
Óxido de Magnesio
Óxido de Sodio
Óxido de Aluminio

6. Dentro del Modelo 4, en la parte B (M4-B), se incluye el parámetro Peso Litro (masa volumétrica aparente) como un parámetro más de calidad. Y se plantean dos situaciones M4-B1 y M4-B2, en cada una de ellas se intenta mejorar el modelo, y para ello se analizan y seleccionan los parámetros obtenidos.

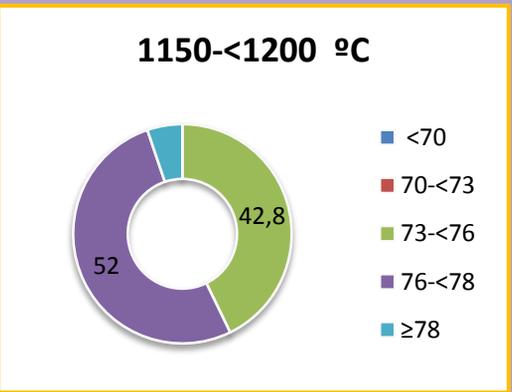
Para el caso de M4-B2, se obtiene un modelo de 8 componentes, con un $R^2=0,58$ y un $Q^2=0,55$. Resultando los parámetros más influyentes en el modelo M4-B:

7 Temperatura zona sinterización horno	Óxido de sodio de la harina
4 Análisis NO _x entrada horno	Óxido de potasio de la harina
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador	Óxido de magnesio de la harina
Óxido de estroncio de la harina	

Temperatura de Sinterización 1350°C-1400°C



1150-<1200 °C



CAPÍTULO IV

Discusión de resultados

4.1. Introducción

En el apartado correspondiente al estudio estadístico, se han obtenido los parámetros que más influyen en el proceso y se han encontrado las correlaciones con los parámetros de calidad y la influencia, que podrían tener entre sí. En esta parte se estudiará individualmente cada uno de ellos y su importancia en el proceso de fabricación del clínker, analizando el intervalo óptimo para conseguir mejorar el proceso, lo que implicaría, entre otras cosas, un ahorro energético significativo. No sólo desde el punto de vista económico, sino también desde un punto de vista medioambiental (reducción de emisiones de CO₂).

En la Figura 4.1, aparecen representados los dos elementos con un mayor impacto del proceso, el horno y el enfriador. Se han identificado los tres parámetros más importantes dentro de la fabricación del clínker y que más influencia tienen en el estudio estadístico; estos son la **temperatura de sinterización**, la **entrada de NO_x** en el horno y la **temperatura de aire secundario** de entrada al enfriador.

En los apartados siguientes se analiza cada uno de ellos, llegando a obtener conclusiones relevantes.



Figura 4.1. Localización de los tres parámetros del horno más influyentes.

4.2. Estudio del parámetro “Temperatura de sinterización”

La **temperatura de sinterización** es la temperatura más elevada que alcanza el proceso de clinkerización en el horno, se mide con un pirómetro en un punto cercano a la tobera de salida del combustible, entre 1m y 2m de distancia desde el extremo y apuntando hacia el clínker. Este valor se registra cada cinco minutos y se han realizado medias horarias, para poder relacionarlas con los resultados de calidad, obtenidos en los diagramas de difracción y por fluorescencia, de rayos X.

En este apartado de discusión, se ha estudiado el funcionamiento del horno en una etapa considerada estable, después de realizarse en la fábrica de cements una parada planificada, para mantenimiento general. Esta temperatura, aparece en todos los estudios estadísticos, como el parámetro más importante dentro del modelo.

Los valores considerados para este estudio son 1149, divididos en dos periodos, comprendidos entre las fechas indicadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Periodo elegido para el estudio

Tercer periodo	27/03/2010 – 24/04/2010
Cuarto periodo	25/04/2010 – 30/09/2010

Se divide la Temperatura de Sinterización en intervalos, que van desde la máxima de 1450°C hasta valores inferiores a 1250°C, disminuyendo en intervalos de 50°C. Se obtienen los porcentajes de cada uno de ellas, como se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Intervalos de la Temperatura de Sinterización

Temperatura de Sinterización (°C)	Porcentaje (%)	
	3°	4°
<1250	10,6	4,8
≥1250- <1300	28,4	7,9
≥1300- <1350	32,6	25,8
≥1350- <1400	26,7	37
≥1400- <1450 (1470°)	1,7	24,5

Si se comparan los dos periodos, la primera diferencia es la disminución en el porcentaje, dentro del intervalo $[\geq 1250\text{ }^{\circ}\text{C} - < 1300\text{ }^{\circ}\text{C}]$, pasando de 28% al 8% de datos obtenidos en esa franja. Además, se observa que ambos periodos tienen en común que el 50% de los valores está comprendido entre $[\geq 1300\text{ }^{\circ}\text{C} - < 1400\text{ }^{\circ}\text{C}]$. La diferencia más significativa en esta clasificación es el incremento que se produce en el intervalo de $[\geq 1400\text{ }^{\circ}\text{C} - < 1450\text{ }^{\circ}\text{C}]$, donde en el tercer periodo no se ha superado la temperatura de 1400°C y sin embargo, en el cuarto se incrementa hasta un 25%.

4.2.1. Estudio comparativo de la Alita con la Temperatura de Sinterización

Los intervalos de temperatura seleccionados, están relacionados con las zonas de estabilización del silicato tricálcico o alita (C_3S), según se puede comprobar en el siguiente diagrama binario (Taylor 1997), Figura 4.2, y el contenido de Cal libre (CaO). Comenzaremos con el estudio y relación existente con el C_3S . En este diagrama, se observa que la zona con mayor cantidad de C_3S y C_2S , es la comprendida entre 1250°C y 1450°C. En las figuras siguientes se analiza la Alita en cada rango de temperatura. Teóricamente para obtener la fase Alita, se necesitan ciertas temperaturas como se indica en el diagrama de la Figura 4.2. Para ello, es necesario trabajar con

temperaturas comprendidas entre un mínimo de 1250°C y un máximo de 1450°C, según se indica en la Figura 4.2.

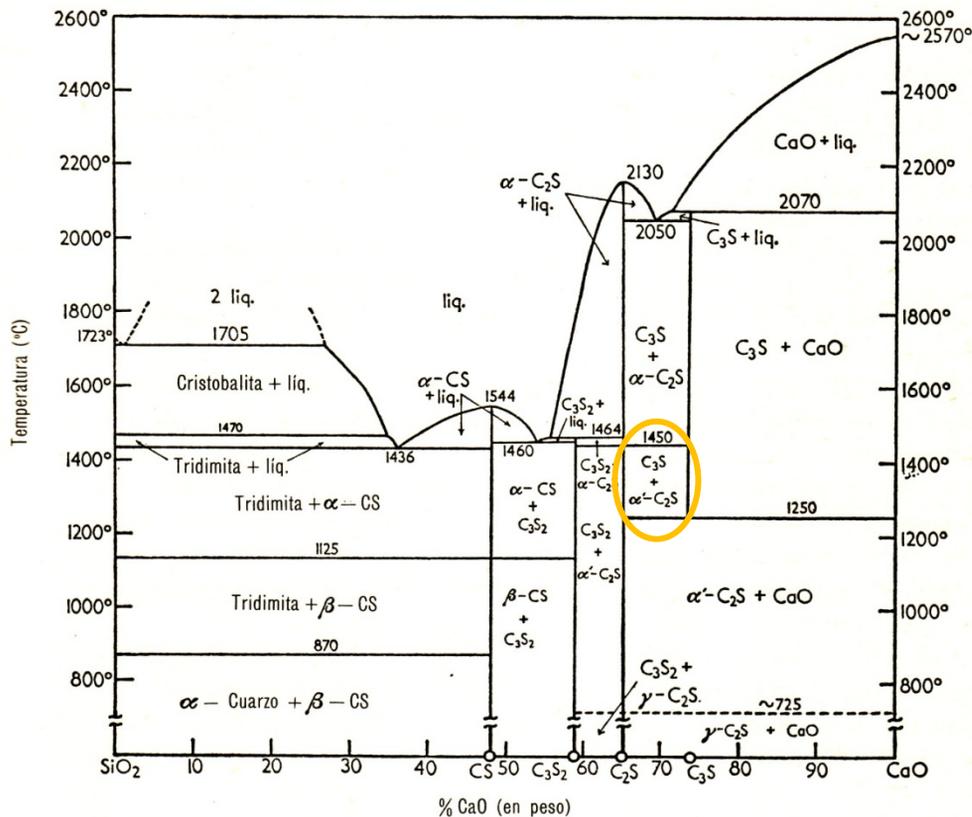


Figura 4.2. Diagrama binario SiO₂-CaO (Taylor 1997).

Según lo comentado hasta ahora, en la Figura 4.3, se presenta la variación del contenido de C₃S en % en peso, en los diferentes intervalos de temperatura estudiados más significativos, estos son: 1400°C-1450°C; 1350°C-1400°C y 1300°C-1350°C. Se puede comprobar que aunque se trabaje con una temperatura de sinterización por encima de 1400°C, no se alcanzan porcentajes de C₃S por encima del 78%, situándose el mayor contenido de Alita, entre 75%-78%. Estos porcentajes de Alita, se alcanzan de igual manera, trabajando en temperaturas comprendidas entre 1350°C-1400°C, lo que implicaría un importante ahorro energético y una mejora del proceso productivo. Este fenómeno se ha observado en todos los periodos estudiados.

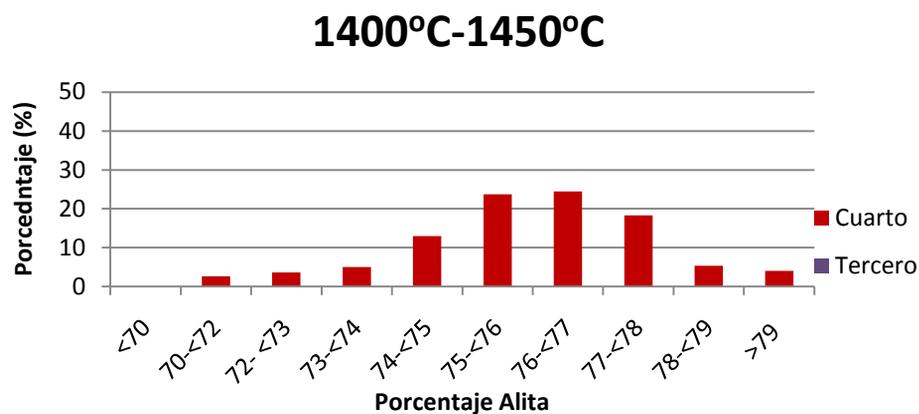
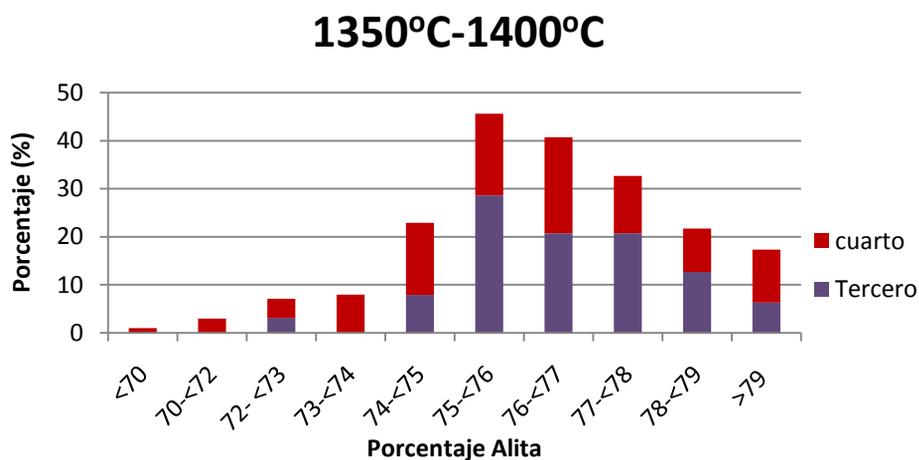
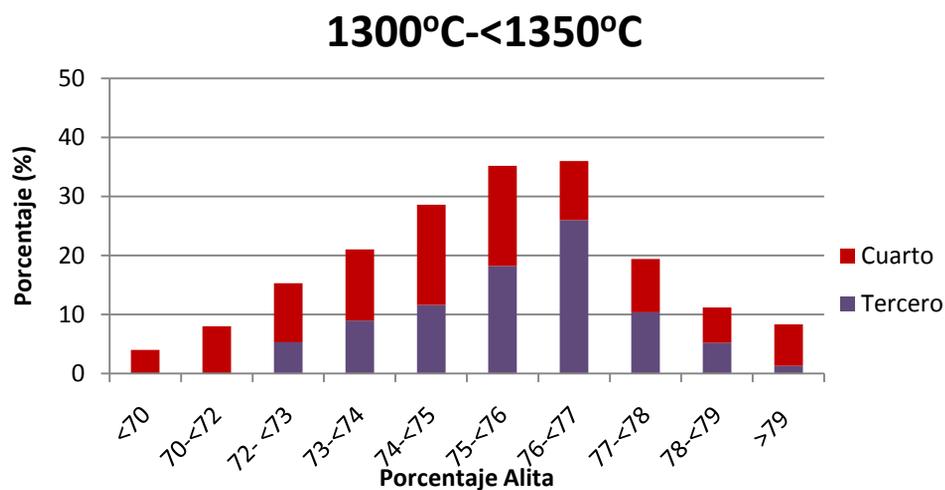


Figura 4.3. Representación de porcentajes de C₃S para distintos intervalos de la Temperatura de Sinterización.

Combinando los valores de ambos periodos, se puede observar en la Figura 4.4, que el comportamiento del C_3S es el mismo. Más del 80% de los valores de Alita se encuentran en el intervalo de $[\geq 73\% - < 79\%]$ en ambos tramos de temperatura.

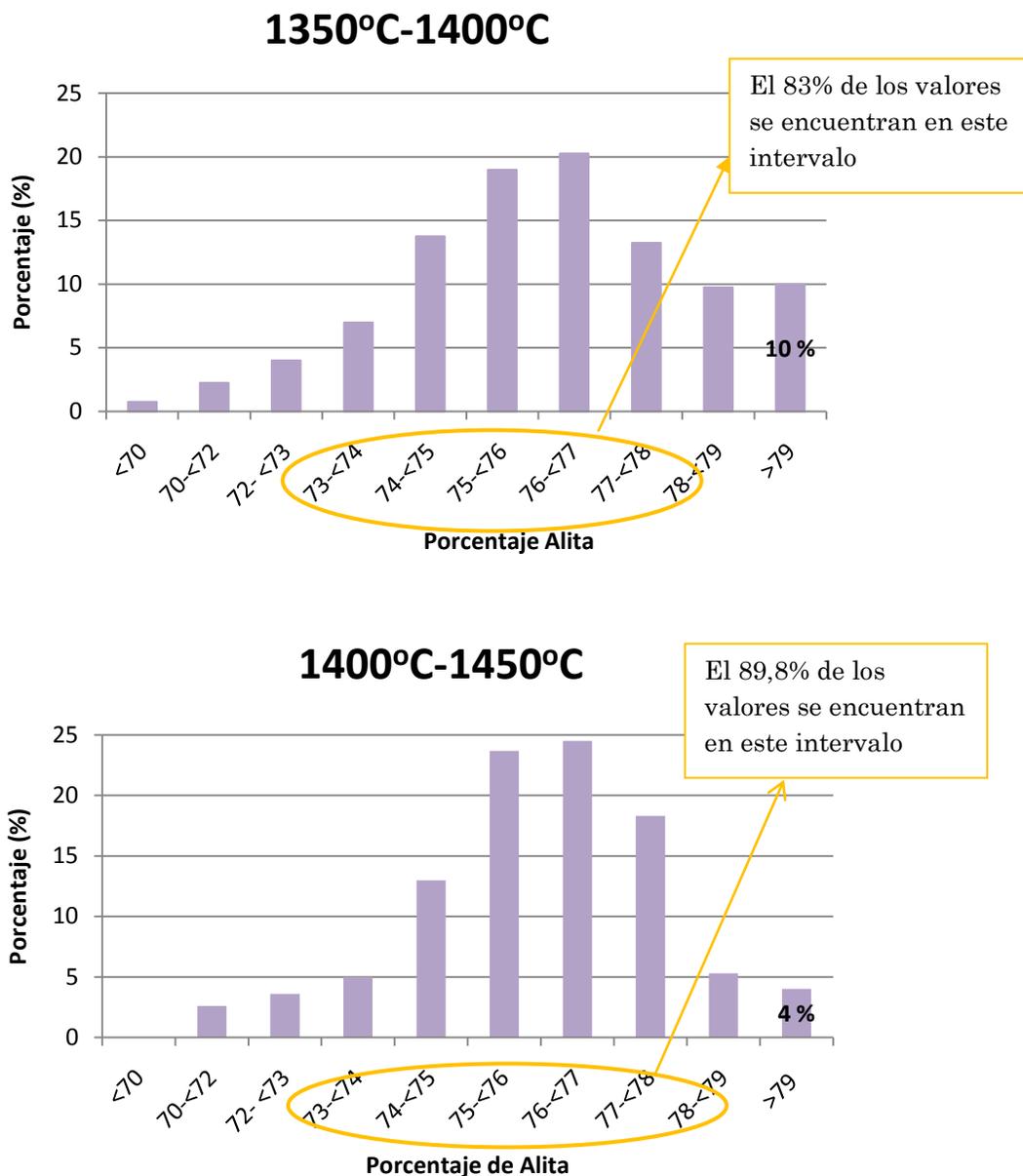


Figura 4.4. Comportamiento del C_3S uniendo el tercer y cuarto periodo por intervalos de Temperatura de Sinterización.

También se observa que en el rango de temperaturas $[\geq 1350^{\circ}\text{C} < 1400^{\circ}\text{C}]$, el porcentaje de Alita por encima del 79% es un 10% y para valores superiores $[\geq 1400^{\circ}\text{C} < 1450^{\circ}\text{C}]$ el porcentaje es del 4%. Esto indica que al incrementar la temperatura por encima de 1400°C , no se aumenta el valor del 78% de la Alita.

Estudiando sólo los valores del cuarto periodo, se puede ver que para temperaturas de sinterización menores a 1250°C , los valores de Alita por debajo del 70%, están cerca del 50%, como se representa en la Figura 4.5.

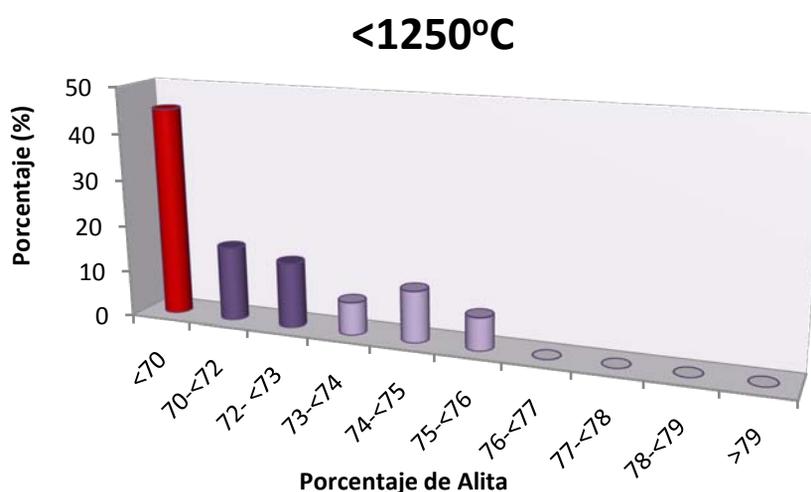


Figura 4.5. Comportamiento del C₃S en el cuarto periodo para una Temperatura de Sinterización < 1250°C.

A medida que aumenta la temperatura de sinterización, hasta 1300°C , se puede ver que los valores de C₃S también van aumentando, según se observa en la Figura 4.6.

1250°C-1300°C

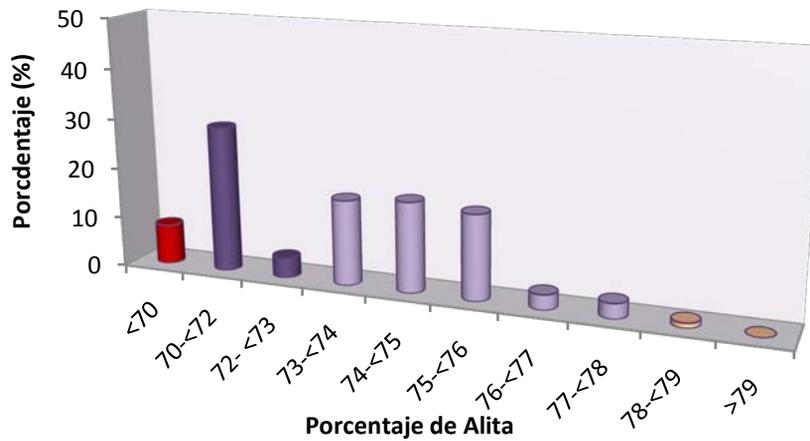


Figura 4.6. Comportamiento del C₃S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de [1250°C-1300°C].

Se observa en la Figura 4.7, que a medida que aumenta la Temperatura de Sinterización, el porcentaje de Alita inferior al 72% disminuye considerablemente y sin embargo, aumenta por encima del 76%.

1300°C-1350°C

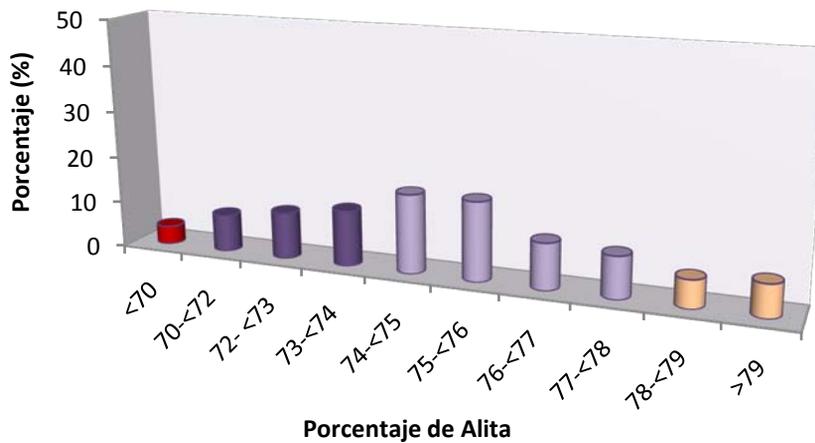


Figura 4.7. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1300^{\circ}C-1350^{\circ}C]$.

Este aumento en el porcentaje de Alita se observa hasta temperaturas de sinterización de $1400^{\circ}C$, Figura 4.8.

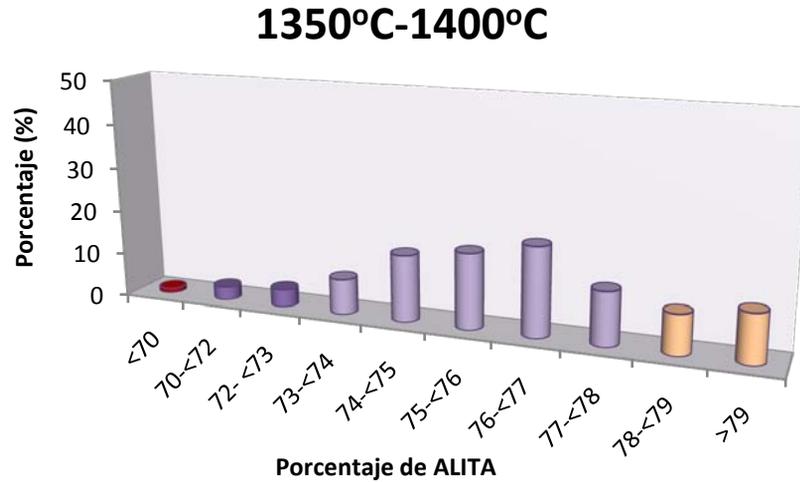


Figura 4.8. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de $[1350^{\circ}C-1400^{\circ}C]$.

Sin embargo, al superar estos $1400^{\circ}C$, aumentando hasta $50^{\circ}C$ más, se ve claramente que los valores de Alita no se incrementan, y a estas temperaturas, no se consigue más Alita con más temperatura de sinterización, Figura 4.9. Se mantienen los porcentajes máximos de C_3S en 78%, no consiguiendo incrementarlos más.

1400°C- 1450°C

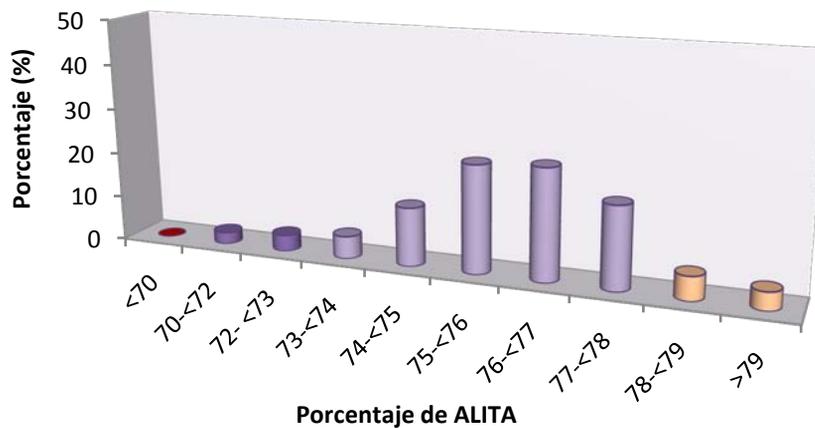


Figura 4.9. Comportamiento del C_3S en el cuarto periodo, para el intervalo de Temperatura de Sinterización de [1400°C-1450°C].

De este estudio comparativo con la Alita, se pueden extraer dos conclusiones importantes:

1. Aunque se aumente la temperatura de sinterización por encima de 1400°C, no se mejora el porcentaje de C_3S de 78% de. Es decir, existe un límite de temperatura donde no se puede mejorar el valor de la Alita.
2. La conclusión anterior implica que no es necesario alcanzar los 1450°C para mejorar los resultados de calidad, es decir, disminuyendo la temperatura 50°C, los porcentajes de Alita están dentro del intervalo de [73%-76%] y los de Cal libre alrededor del 1%, lo que supone un importante ahorro energético manteniendo la calidad del clínker.

4.2.2. Estudio Comparativo de la Cal Libre con la Temperatura de Sinterización

Como se ha comentado anteriormente, la temperatura de sinterización tiene una gran influencia en el porcentaje final del contenido de Cal libre en el clínker de cemento, que es óptimo cuando está en torno a un 1% de peso en el clínker. A continuación, se describe el estudio realizado con el parámetro “temperatura de sinterización” y el contenido de Cal libre. En la Figura 4.10, se representan los porcentajes de Cal libre analizados en el clínker, que oscilan entre 0%-5%, y la Temperatura de Sinterización, que puede variar desde 1025°C hasta 1474°C. Se observa que a medida que se aumenta la temperatura de sinterización, la Cal libre disminuye.

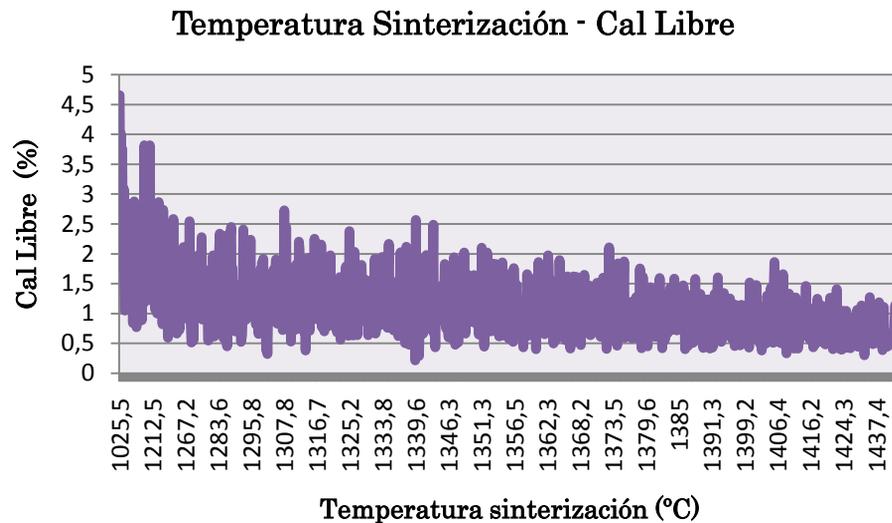


Figura 4.10. Se representa la Cal libre frente a la Temperatura de Sinterización.

A la vista de la Figura 4.10, se puede decir que los valores de Cal libre oscilan entre 0,5% y 2,5%, como los valores más repetidos a lo largo del proceso comprendido en este estudio. Si se considera que la temperatura de sinterización debe variar entre 1250°C-1450°C, Figura 4.2; en este intervalo la media de CaO calculada está alrededor del 1%. En la figura se puede ver que el contenido de Cal libre disminuye desde valores de 2,5% a 1254°C a 0,9% en torno a los 1400°C. En el intervalo considerado en el caso anterior como más óptimo [$\geq 1300^{\circ}\text{C}$ - $< 1400^{\circ}\text{C}$] el valor medio de Cal libre es de 1,09%.

Para el intervalo de temperatura $[\geq 1350^{\circ}\text{C} - < 1400^{\circ}\text{C}]$ el valor medio de CaO es del 1% y en el siguiente tramo de $[\geq 1400^{\circ}\text{C} - < 1450^{\circ}\text{C}]$ de 0,78%. Se considera a partir de 1300°C hasta 1450°C , el valor medio de la Cal libre de 0,92%.

En la Figura 4.11, se han representado los porcentajes de Cal libre por intervalos de temperatura de sinterización que van desde 1300°C hasta 1450°C . En dicha figura, se puede ver la disminución del porcentaje de Cal libre a medida que la temperatura del horno va aumentando. En el intervalo de 1350°C en adelante la Cal libre no supera en la práctica el 1,8%. Con temperaturas superiores a 1375°C el porcentaje de Cal libre es inferior a 1,6%.

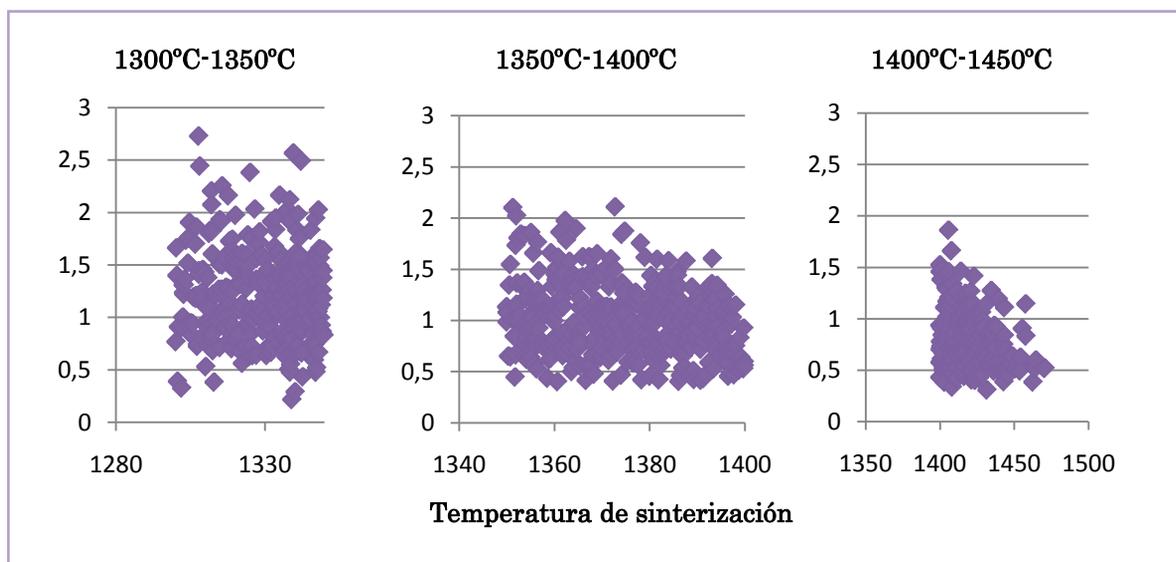


Figura 4.11. Evolución de la Cal libre con la variación de la temperatura de sinterización

La Temperatura de sinterización por encima de 1300°C , tiene un valor medio de Cal libre del 1%.

4.3. Estudio del parámetro “Análisis de NO_x entrada horno”

Este parámetro analiza el porcentaje de NO_x que contiene el material a la entrada del horno. Mediante una sonda extractiva, se toma una muestra, posteriormente se enfría, se desempolva y se analiza el porcentaje de NO_x. Este parámetro aumenta con la temperatura, al tener mayor cantidad de nitrógeno el aire de combustión supone un aumento del óxido de nitrógeno y del contenido de Alita.

Los parámetros de calidad más afectados por el NO_x, nuevamente son el contenido de Cal libre y de C₃S. Primero se realiza un estudio de los periodos estudiados, para ver la evolución del NO_x en la entrada del horno.

Tabla 4.3. Periodos en los que se ha dividido el estudio

Grupo	Periodo	Nº Datos (Sin PL- Con PL)
1	01/09/2009 – 03/11/2009	751- 241
2	04/11/2009 – 02/02/2010	1011-552
3	27/03/2010 – 24/04/2010	251- 236
4	25/04/2010 – 30/09/2010	913- 831
Total		2926- 1860

En la Tabla 4.4, aparecen los porcentajes de NO_x, dividido en tres periodos.

Tabla 4.4. Porcentaje de NO_x en tres periodos

NO _x ppm	1ºperiodo	2ºperiodo	3º-4ºperiodo
<1000	37	40	62
>1000-<1500	56	58	37
>1500	7	2	1

Realizando la representación en esta Figura 4.12, se puede apreciar la evolución del NO_x a lo largo del tiempo.

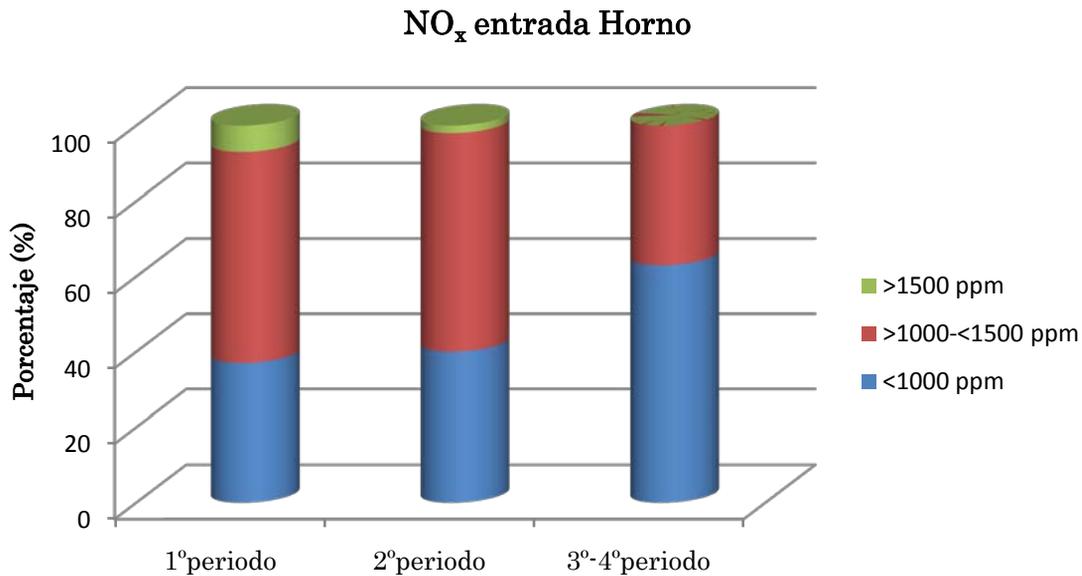


Figura 4.12. Se indica la cantidad de NO_x en cada periodo de datos estudiados

Se puede observar una importante disminución de las ppm entre el primer periodo y el cuarto. Analizando estos resultados se ve como a medida que pasa el tiempo y se van incrementando y estabilizando los combustibles alternativos, con la consiguiente disminución del coque de petróleo, el porcentaje de NO_x ha disminuido, pasando de un 37% a un 63% de NO_x menor de 1000 ppm a la entrada del horno.

También se puede comprobar que cuanto mayor es el porcentaje de NO_x, menor es el de Cal libre. La Figura 4.13, representa 1132 observaciones obtenidas entre el tercero y cuarto periodo.

NO_x - Cal libre

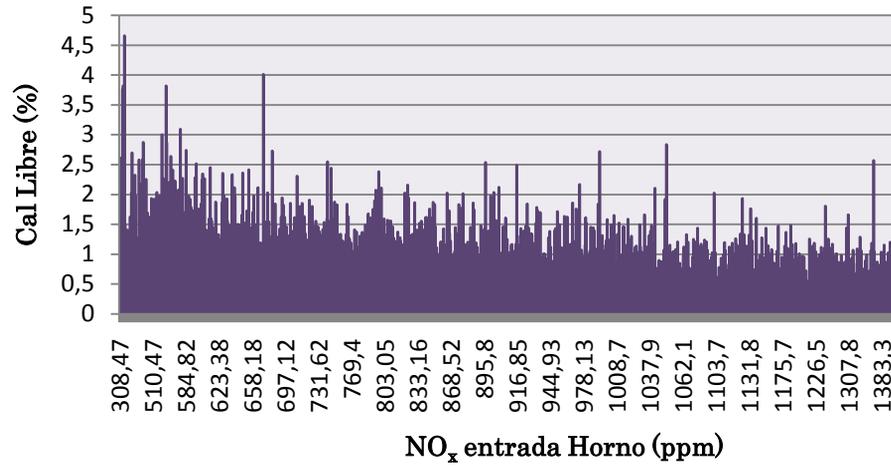


Figura 4.13. Relación del NO_x y Cal Libre en el tercer y cuarto periodo.

Algo similar ocurre con la Alita, que tiene tendencia a aumentar, al ser mayor el porcentaje de NO_x, Figura 4.14. Por encima de 1000 ppm la media de C₃S es de 76,8% y de Cal libre de 0,85%.

Alita - NO_x

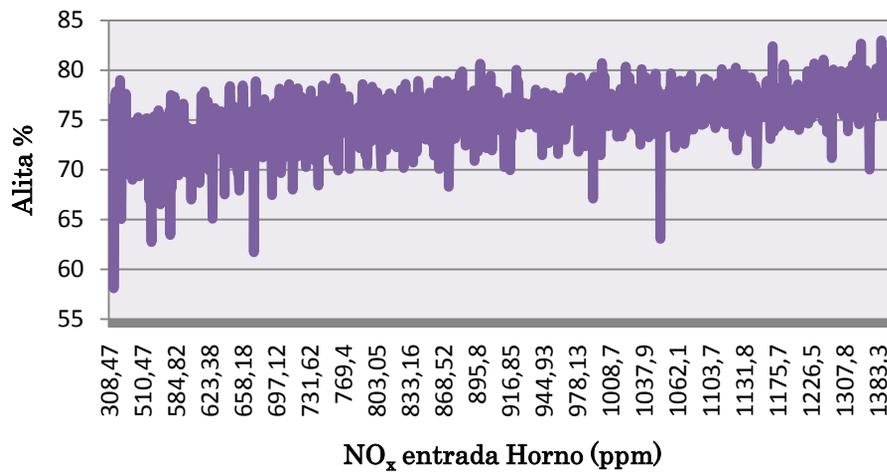


Figura 4.14. Relación del NO_x y la Alita en el tercer y cuarto periodo.

4.4. Estudio del parámetro “Temperatura aire secundario entrada enfriador”

La temperatura que existe en el enfriador de clínker, procedente del material que cae y de la temperatura del aire del exterior, se divide en tres partes,

- a. Temperatura del clínker que va a los silos.
- b. Temperatura del filtro de captación de polvo que va al enfriador.
- c. Temperatura del aire secundario y terciario que va al horno.

El parámetro “Temperatura aire secundario entrada enfriador”, es la temperatura del aire del secundario del enfriador que entra en el horno. Existe una sonda de temperatura que registra éste parámetro.

En la Figura 4.15, se ve cómo se distribuyen las Temperaturas y en que porcentajes. Concentrándose principalmente en el intervalo de temperaturas de [950°C-1150°C].

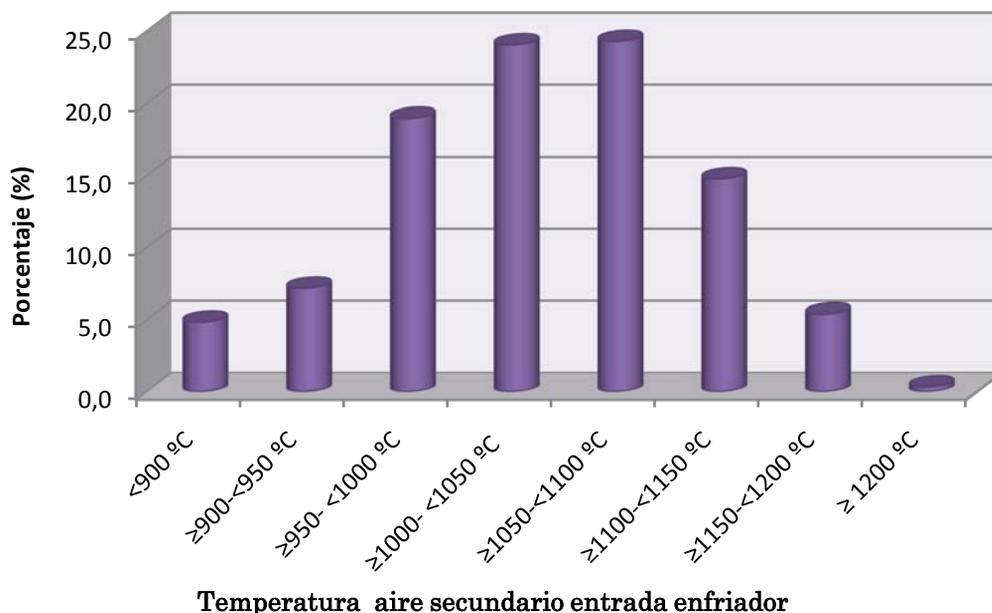


Figura 4.15. Distribución en intervalos de temperatura de aire secundario entrada enfriador.

En la Figura 4.16, se analizan cada franja de temperatura, se estudia el porcentaje de C_3S (Alita) en cada una de ellas. Se puede observar que en cualquier tramo de temperatura, el valor más frecuente de Alita está entre 73% y 76%.

Por encima de la temperatura de $1050^{\circ}C$, no hay valores de Alita menores del 70%. Y por último y quizá el más relevante, en el intervalo de $1150^{\circ}C$ y menor de $1200^{\circ}C$, todos los valores de Alita están por encima del 73%.

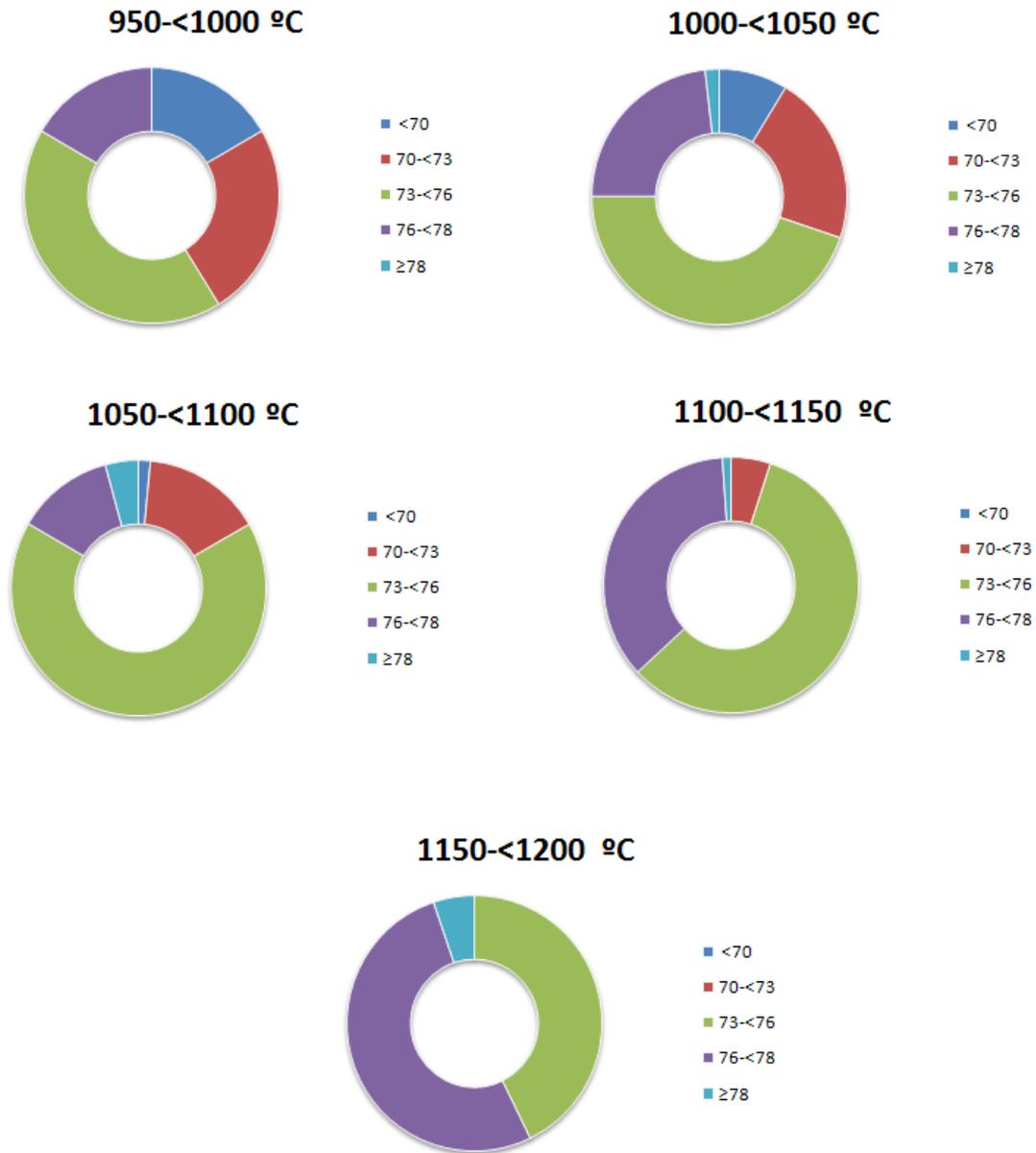


Figura 4.16. Se representan los porcentajes de C₃S en cada tramo de Temperatura aire secundario entrada enfriador.

El estudio del parámetro “Temperatura aire secundario entrada enfriador” se relaciona con la Cal libre del clínker, obteniendo resultados concluyentes. A medida que aumenta la temperatura, menor es el porcentaje de Cal Libre obtenido en el clínker, como se puede ver en la Figura 4.17.

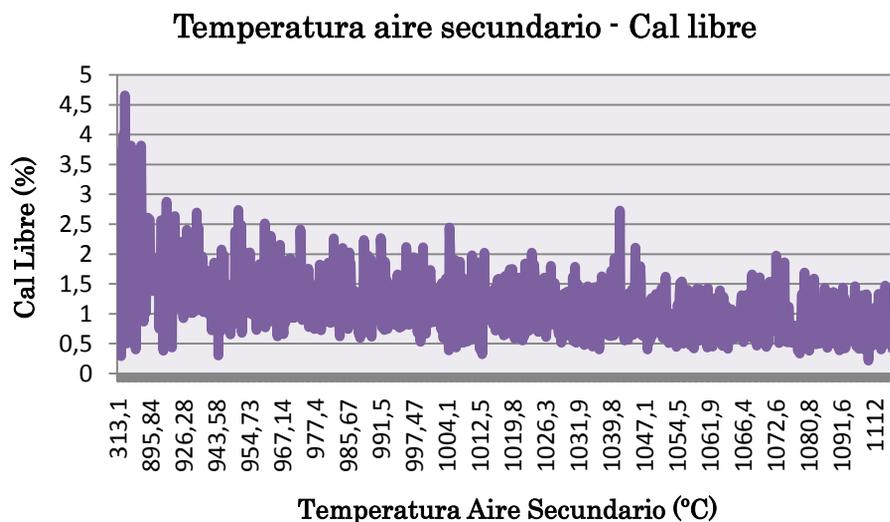


Figura 4.17. Relación entre la Cal libre del clínker y la Temperatura de aire secundario.

Por encima de 1000°C el valor medio de Cal Libre es de 0,93% y el porcentaje de C₃S es de 76%.

En la Figura 4.18. se puede observar una correlación directa entre las Temperaturas de Sinterización y del Aire secundario entrada enfriador.

Temp. sinterización- Temp. Aire secundario

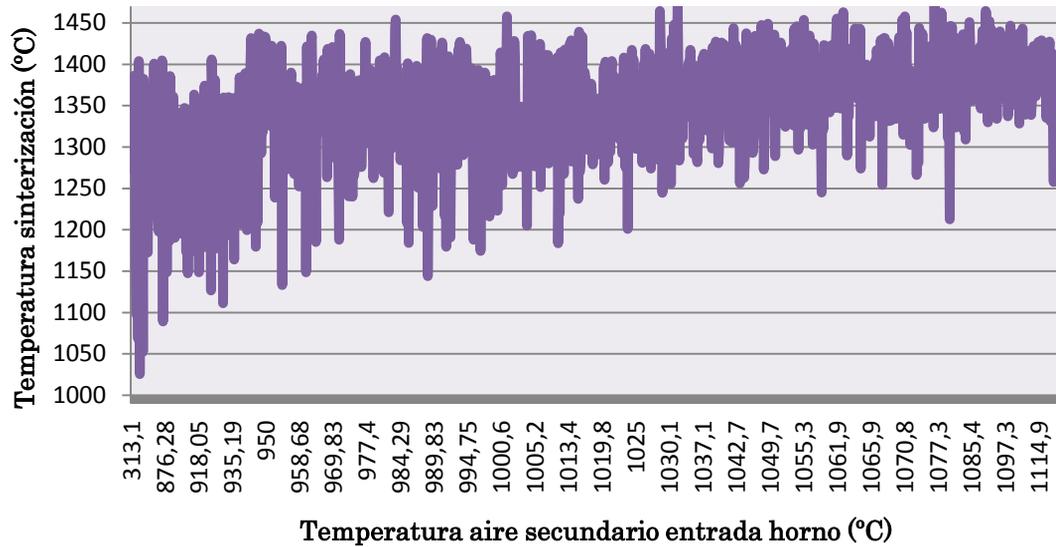


Figura 4.18. Relación entre la Temperatura de sinterización y la Temperatura de aire secundario entrada horno.

4.5. Estudio considerando los parámetros de la Alimentación “Harina”

De los óxidos de la materia prima de alimentación, denominada “harina” del clinker, se estudian los que aparecen en el programa estadístico, Capítulo III, como más influyentes en el modelo, Tabla 4.5, y se relacionan con los parámetros de calidad más importantes.

Tabla 4.5. Parámetros de la harina más importantes en el Clinker

Óxido de magnesio MgO de la harina	Óxido de sodio Na_2O de la harina
Óxido de estroncio SrO de la harina	Óxido de potasio K_2O de la harina

En el caso del contenido de Alita, se ha estudiado que los más influyentes son el Na_2O y K_2O . En las Figuras 4.19 y 4.20, se representan los óxidos de sodio y potasio, ambos de la harina, con la Alita. En la Figura 4.19, se puede ver que el porcentaje de C_3S es mayor, al tener menor cantidad de óxido de sodio. Se observa, que con porcentajes por debajo de 0,15% el porcentaje de Alita es alto, superior a 73%.

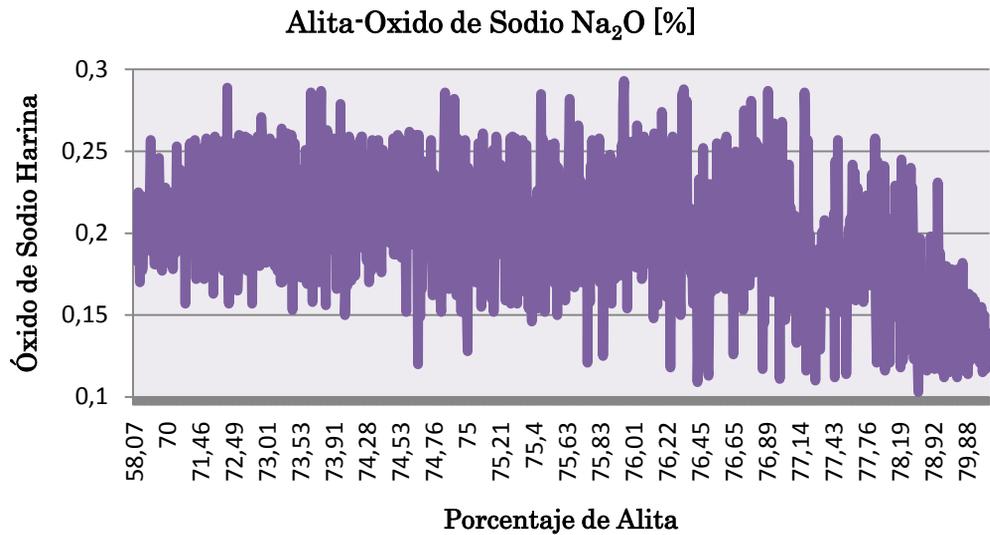


Figura 4.19. Relación entre la Alita y el Óxido de Sodio de la harina.

En la Figura 4.20, se observa que con porcentajes más altos de óxido de potasio en la harina, el porcentaje de Alita es también muy alto.

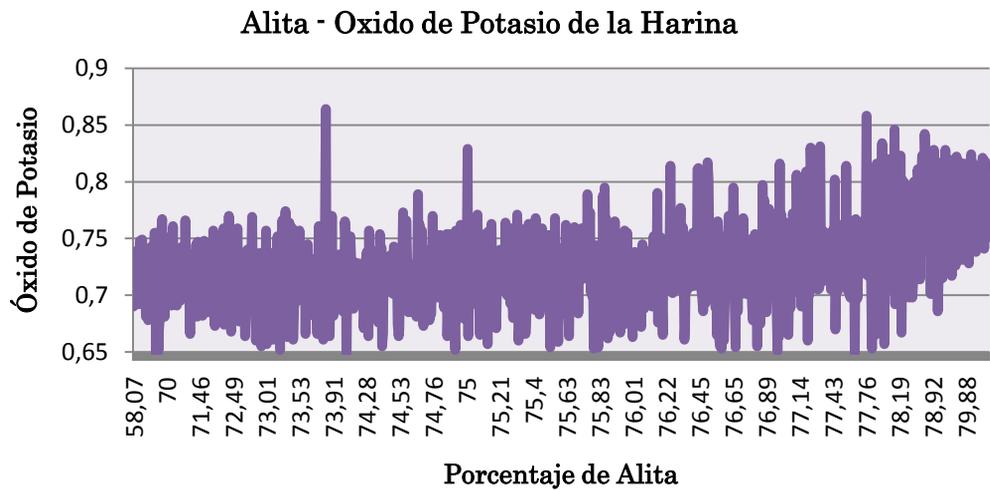


Figura 4.20. Relación entre la Alita y el Óxido de Potasio de la harina.

En la Figura 4.21, se representa el Aluminato, frente al óxido de Potasio. Se observa que los valores más altos de C_3A , tienen porcentajes más bajos de óxido de potasio.

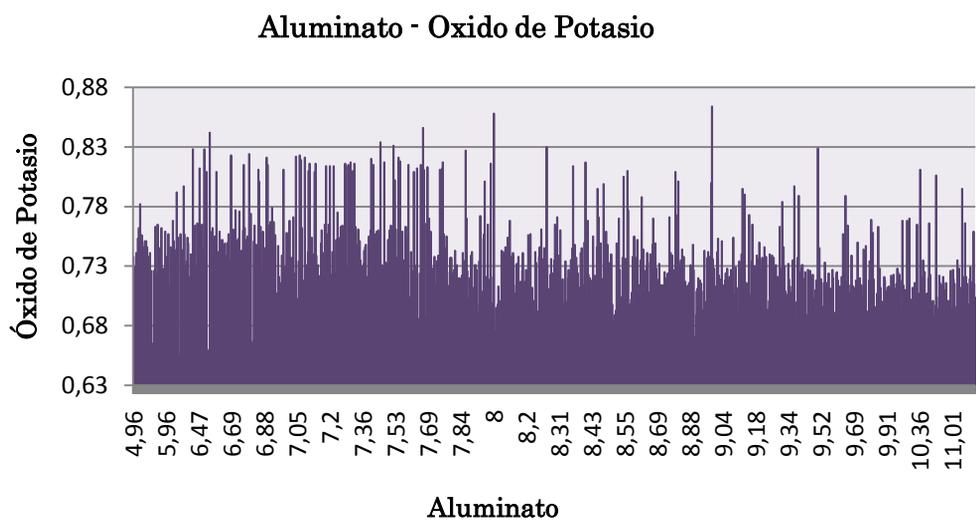


Figura 4.21. Relación entre el Aluminato y el óxido de potasio de la harina.

Con un menor porcentaje de óxido de magnesio, mayor será el valor de C_3A . Apreciándose en la Figura 4.22, que por debajo de 0,6% de MgO , no se observa que influya el porcentaje de Aluminato, permaneciendo constante.

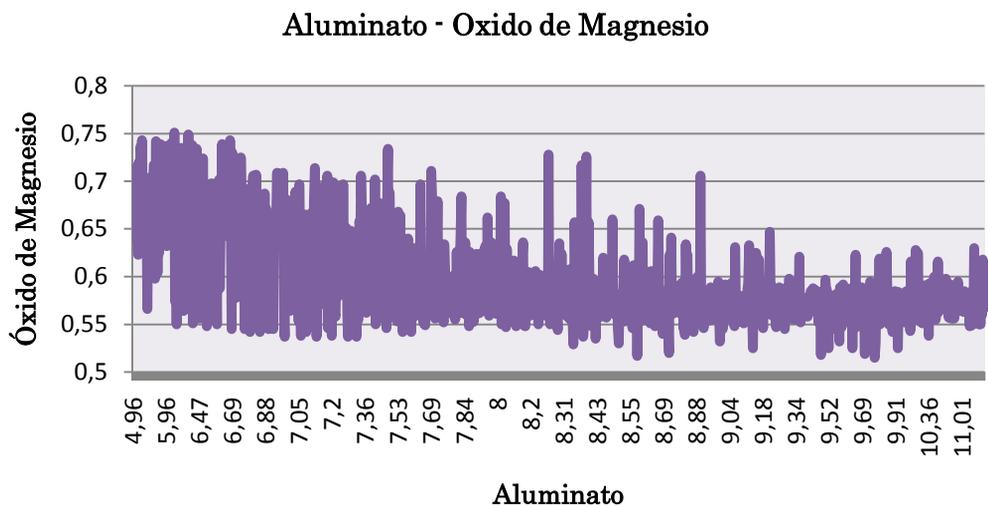


Figura 4.22. Relación entre el Aluminato y el óxido de magnesio de la harina.

4.6. Estudio del parámetro de calidad, óxido del sodio del clínker, con los parámetros de la harina.

El parámetro de calidad del clínker, denominado “Sodio” (óxido de sodio), se explica más de un 85% en el modelo estadístico, Capítulo III, y los parámetros que más influyen aparecen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros de la harina más importantes en el Clínker

Óxido de sodio de la harina
Óxido de potasio de la harina
Óxido de estroncio de la harina

Realizando el estudio con cada uno de ellos, obtenemos los resultados reflejados a continuación.

Al porcentaje del Óxido de Sodio del clínker, le influye el óxido de potasio que contiene la harina. Como se puede observar en la Figura 4.23, para un menor porcentaje de óxido de potasio, mayor será el contenido de sodio en el clínker. A medida que va disminuyendo el óxido de la harina, el óxido de sodio del clínker aumenta.

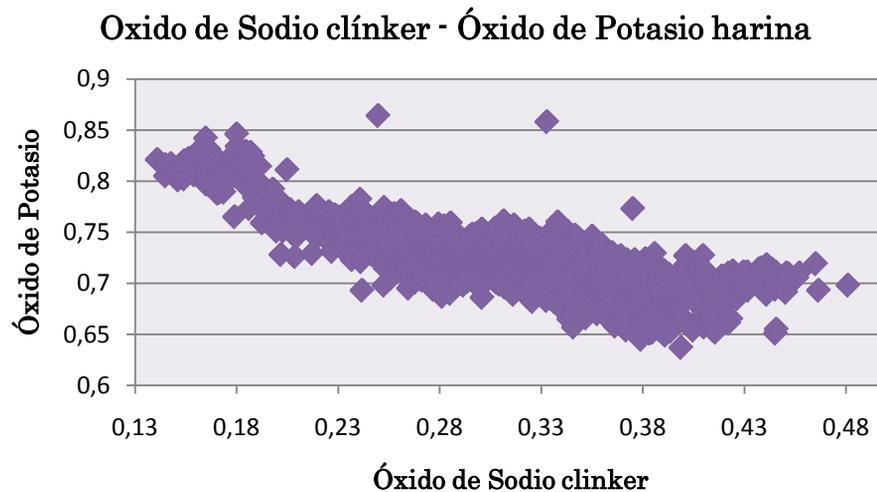


Figura 4.23. Relación entre el óxido de sodio del clínker y el óxido de potasio de la harina.

Se aprecia una relación directa entre el óxido de sodio y el sodio contenido en el clínker, como se puede comprobar en la Figura 4.24.

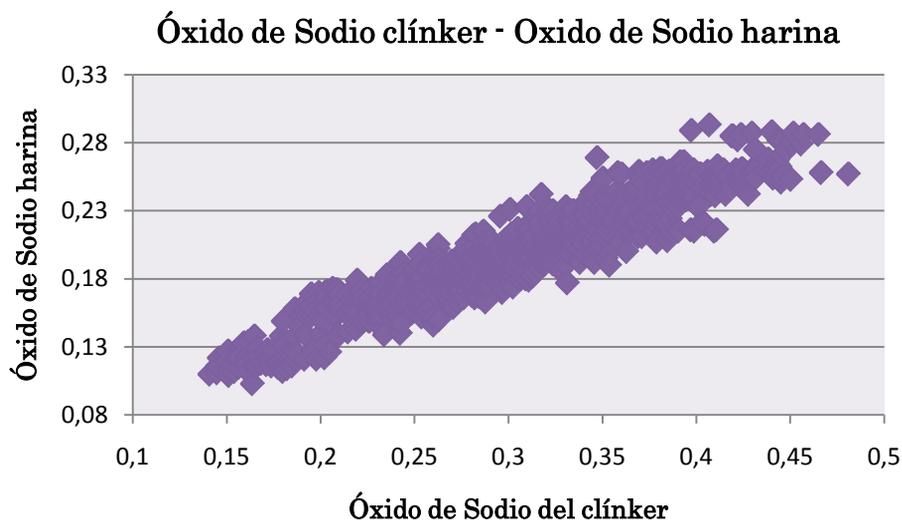


Figura 4.24. Relación entre el óxido de sodio del clínker y el óxido de sodio de la harina.

Con este tercer parámetro, se puede observar que para mayores porcentajes de óxido de estroncio, se obtiene un mayor porcentaje de sodio en el clínker, Figura 4.25.

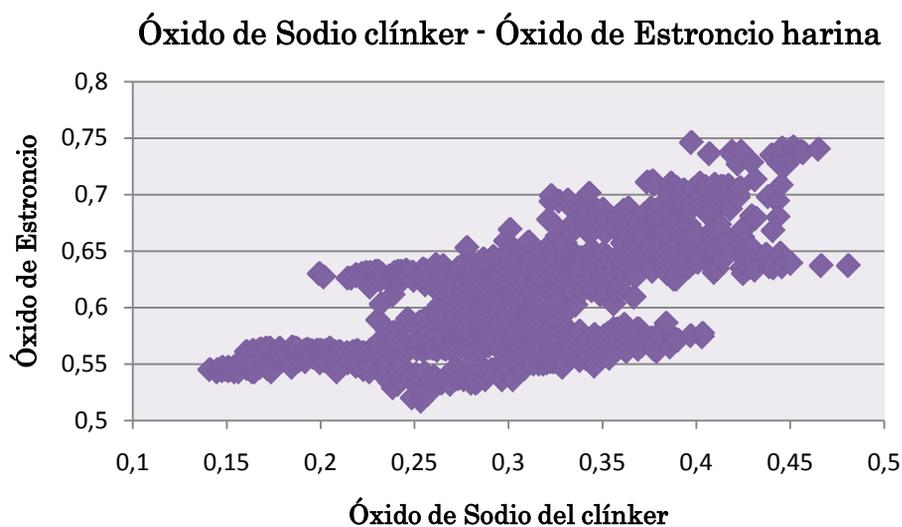


Figura 4.25. Relación entre el óxido de sodio del clínker y el óxido de estroncio de la harina.

El conjunto de estos tres óxidos de la materia prima, son los que más influyen en el contenido de óxido de sodio en el clínker. Aunque los valores de sodio en el clínker son bajos, lo más destacable, es comprobar que con el modelo estadístico empleado, se explica en algunos casos hasta el 90% de este parámetro, lo que supone poder predecir el contenido de óxido de sodio en el clínker, teniendo en cuenta los parámetros que más afectan a su formación.

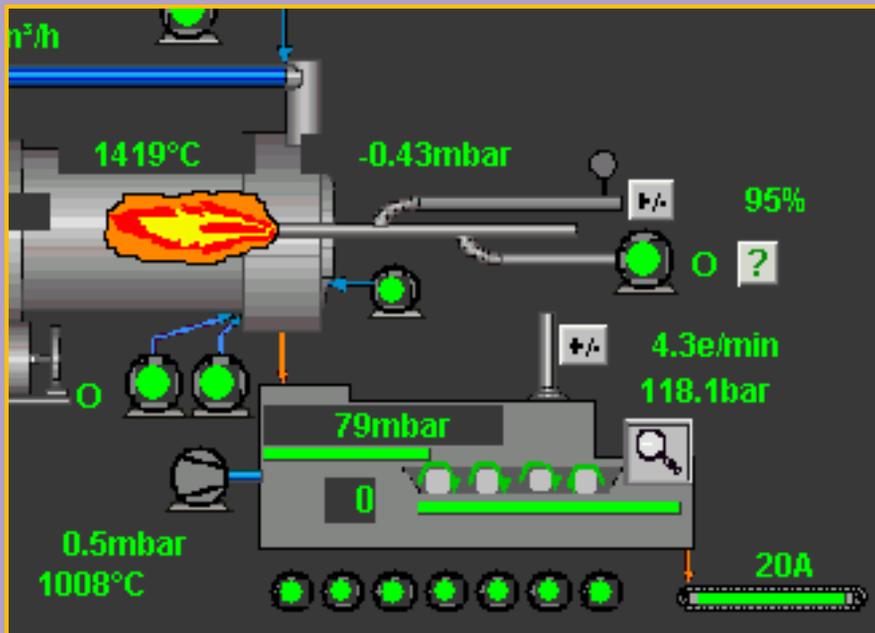
4.7. Conclusiones Parciales

Después de realizar el estudio estadístico se concluye que los tres parámetros más importantes dentro de la fabricación del clínker y que más influyen a los parámetros de calidad, son: Temperatura de Sinterización del horno; Entrada de NO_x en el horno; Temperatura de aire secundario de entrada enfriador.

1. Se ha comprobado que aunque se aumente la temperatura de sinterización del por encima de 1400°C , no se mejora el porcentaje de C_3S del 78%. Es decir, existe un límite de temperatura donde no se puede mejorar el valor de la Alita.
2. La temperatura en el horno llegaba alcanzar valores máximos de 1450°C y superiores. Teniendo en cuenta la conclusión anterior, resulta que no es necesario alcanzar los 1450°C para mejorar los resultados de la calidad del producto. Se ha comprobado que disminuyendo la temperatura de sinterización 50°C , los porcentajes de Alita están dentro del intervalo de [73%-76%] y los de Cal libre alrededor del 1%, lo que implica un importante ahorro energético manteniendo la misma calidad del clínker.
3. Los parámetros que más influyen en los parámetros de calidad “Alita” y “Cal libre” son los parámetros del horno Temperatura de sinterización del horno, entrada de NO_x en el horno y Temperatura de aire secundario de entrada enfriador y en menor medida los óxidos de la harina de sodio, calcio y potasio.

4. En el Aluminato tricálcico le influye los óxidos de la harina de magnesio, sodio y aluminio.
5. Se ha comprobado que para temperaturas de sinterización menores de 1250°C, cerca del 50% de los valores tienen unos porcentajes de Alita por debajo del 70%.
6. Se ha comprobado que el porcentaje de NO_x a la entrada del horno ha disminuido en los dos últimos periodos, que comprende desde el 27 de marzo al 30 de septiembre de 2010. El motivo principal es el incremento de combustibles alternativos y la disminución del consumo de coque de petróleo en el quemador principal. Se observa un incremento de un 37% a un 63% de NO_x en la fracción menor de 1000 ppm a la entrada del horno.
7. Al aumentar el porcentaje de NO_x, aumenta el porcentaje de Alita y se observa una disminución de la Cal Libre.
8. Se ha comprobado en el trabajo de investigación que, la Temperatura del aire secundario entrada enfriador está comprendida en el intervalo [950 ≤ °C ≤ 1150°C]. Y al aumentar esta temperatura, se obtiene mayor porcentaje de Alita y menor de Cal Libre.
9. Se ha constatado después del estudio de 1140 observaciones, que para temperaturas del aire secundario ≥1100°C, el 94% de la Alita está comprendida entre [≥73%- ≤78].
10. Después de realizar un estudio con los parámetros de la harina del clínker más influyentes y los parámetros de calidad Alita y Aluminato, se comprueba:
 - a. Al tener menor cantidad de óxido de sodio, el porcentaje de C₃S es mayor. Con porcentajes por debajo de 0,15% de Na₂O de la harina, el porcentaje de Alita es alto, superior a 73%.

- b. A medida que aumenta el porcentaje de óxido de potasio en la harina, el valor de la Alita es más alto.
 - c. Con valores bajos del óxido de potasio de la harina, se obtienen porcentajes más bajos del Aluminato (C_3A). En cambio, con menor cantidad de óxido de magnesio, mayor será el valor de C_3A .
11. Con el modelo estadístico estudiado en el capítulo III, se explica más de un 85% del óxido de sodio del clínker, y los parámetros que más le influyen, son: Óxido de sodio de la harina, Óxido de potasio de la harina, Óxido de estroncio de la harina. Lo más destacable es que se puede predecir el contenido de óxido de sodio en el clínker, teniendo en cuenta estos tres óxidos de la harina.



CAPITULO V

Ahorro Energético

5.1. Cálculo del ahorro energético al disminuir la temperatura de sinterización

La disminución de la Temperatura de sinterización implica una reducción en el consumo del coque de petróleo y el consiguiente ahorro energético y económico, en la fábrica.

Conseguir disminuir la temperatura de sinterización 50°C supone un ahorro energético que es posible cuantificar. Para ello, se consideran varios factores del horno que influyen en esta reducción, además de poder disminuir el consumo de coque. Por ejemplo, si la llama del quemador es más larga, puede que la temperatura de sinterización marque un valor inferior, y sin embargo, el horno estar con una temperatura más alta. Este factor podría hacer que la temperatura fuera menor sin modificar el consumo de combustible.

En la Figura 5.1, se muestra la transición del clínker del horno al enfriador, dónde se visualizan las dos temperaturas de sinterización y del secundario.

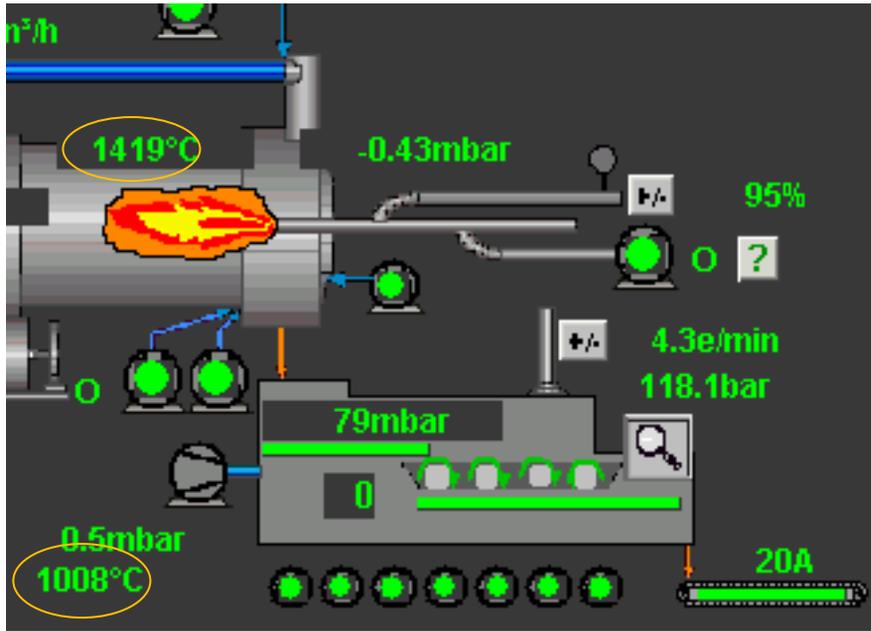


Figura 5.1. Detalle del horno –enfriador

En la Figura 5.2. se representa el enfriador con la distribución de temperaturas y material.

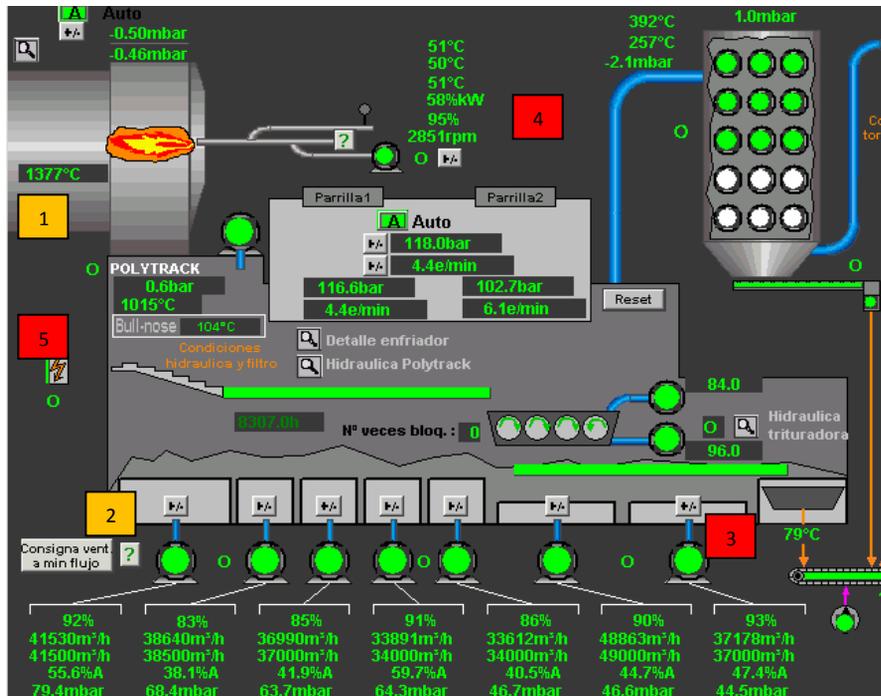


Figura 5.2. Esquema del reparto del calor del horno– enfriador

Para realizar este estudio se supone que el horno trabaja con una marcha estable.

Contribuye al calor en el enfriador dos factores:

- La alimentación del clínker que cae del horno 1
- El aire que entra de los ventiladores a unos 20°C. 2

El calor que sale del enfriador se reparte:

- Clínker que va a silos, con una temperatura variable. Se considera de 150°C. 3
- El aire que va al filtro de captación de polvo del enfriador. Por ejemplo de 390°C. 4
- El aire secundario y terciario que va al horno, con temperaturas que pueden oscilar entre 850°C y 1000°C. (950°C). 5

Teniendo en cuenta este razonamiento, se calcula lo que supondría económicamente obtener un ahorro energético de 50°C, bajando la temperatura de sinterización del horno o la temperatura del secundario entrada horno, considerando sólo una disminución en el consumo de coque. Para ello, se considera el poder calorífico medio del coque de petróleo de 8100 kcal/kg.

En primer lugar se calcula el ahorro de coque bajando la temperatura del aire que entra en el secundario. Se realiza el estudio considerando variaciones de temperatura desde 1000°C hasta 850°C y con disminuciones de 50°C. Resultando que por cada escalón de 50°C, la temperatura del aire secundario del enfriador produce un ahorro energético de 180 kg/hora del consumo de coque.

Una segunda forma de comprobar este ahorro energético es estudiar la variación que se produce, con la disminución de temperatura de sinterización del clínker, considerando un intervalo de 1420°C hasta 1270°C, y con escalones de 50°C. Para

realizar estos cálculos se han tenido en cuenta varios factores, como son, el calor específico, la entalpía y el poder calorífico del coque.

El ahorro de coque bajando la temperatura de sinterización se indica en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Ahorro medio de coque de petróleo, para un intervalo de Temperatura de sinterización de [1270°C-1420°C]

Temperatura sinterización clínker	Ahorro medio de coque de petróleo
1420°C a 1370°C	175 kg/hora
1370°C a 1320°C	
1320°C a 1270°C	

Teniendo en cuenta estas dos valoraciones, se realiza un cálculo del impacto que supondría disminuir la temperatura de sinterización en 50°C. Se considera que el precio del coque oscila entre 60 y 120 €/t. Con este intervalo y considerando que en esta época el valor se encuentra en 100 €/t_{coque}, resulta un ahorro económico que aparece en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Ahorro económico en función del precio del coque de petróleo

Precio coque de petróleo	Ahorro
60 €/t _{coque}	75.600 €/año
100 €/t _{coque}	126.000 €/año
120 €/t _{coque}	151.000 €/año

Por ejemplo, partiendo de un ahorro medio de combustible de 175 kg/año, con el valor medio del coque de petróleo de 90 €/t_{coque}, considerando las 24 horas del día y 300 días de trabajo al año se obtendría un ahorro económico de 113400 € al año.

Además del ahorro energético y económico debido a un menor consumo de coque de petróleo, hay que tener en cuenta factores medioambientales, con la disminución en las emisiones de CO₂.

Entre los problemas que se deben remediar en la industria cementera destaca la reducción de las emisiones de CO₂. La repercusión económica que han adquirido estos factores medioambientales desde la aprobación del Plan Nacional de Asignación de Emisiones (PNA) en el Real Decreto 1866/2004 y la creación de un mercado de valores de CO₂, Figura. 5.3, con un valor aproximado actual en torno a 13€/t de CO₂. Por tanto, cualquier reducción en las emisiones de CO₂ es un factor muy relevante en la industria del cemento.

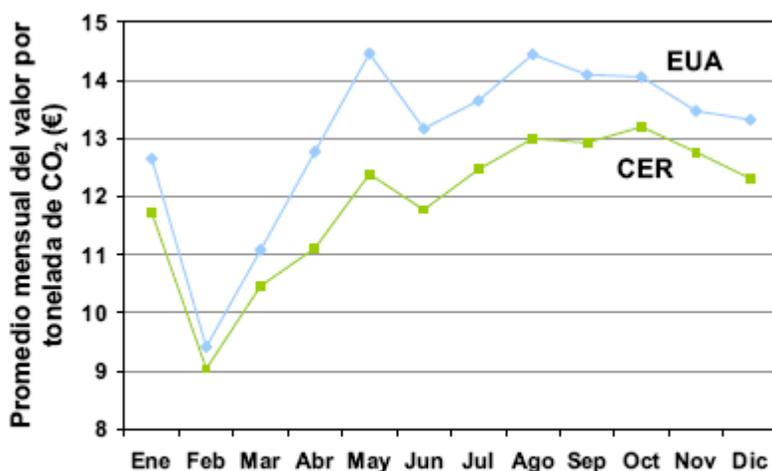


Figura 5.3. Variación del valor de una tonelada de CO₂ en la bolsa europea de derechos de emisión de CO₂ (EUAs) y créditos de carbono (CER) durante el año 2009. (Fuente: www.sendeco2.com)

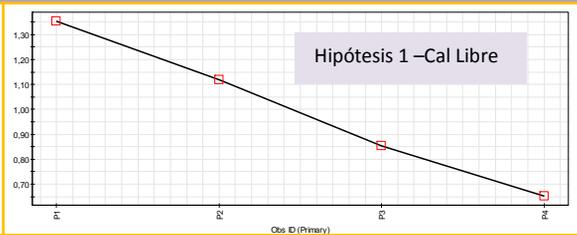
Al fabricar cemento se generan emisiones de dióxido de carbono por dos motivos diferentes: por los combustibles utilizados (40%) y por la calcinación (60%), ya que al calentarse las materias primas, principalmente la caliza y arcilla, se libera el CO₂ de la caliza descompuesta. Al poder disminuir la temperatura de sinterización 50°C, se produce una bajada en las emisiones del dióxido de carbono. Además se produce un aumento en la fábrica, de los combustibles alternativos.

El sector cementero sólo tiene una vía para reducir las emisiones de CO₂, que será la utilización de residuos alternativos como combustible. Con esto ofrece una solución sólida y segura para la sociedad y el medio ambiente al sustituir los recursos no renovables por residuos como neumáticos, cenizas volantes y escorias, todo ello bajo estrictas medidas de control. Los combustibles alternativos representan aproximadamente el 18% de la energía requerida para la industria del cemento europea, reduciendo las emisiones globales de CO₂, minimizando los costes de gestión de residuos y el volumen de vertidos.

La Iniciativa para la Sostenibilidad del Cemento (CSI), ha realizado un proyecto “Getting the Numbers Right”(GNR) para obtener datos sólidos y actualizados relativos al CO₂ y el rendimiento energético de la producción de clínker y cemento a escala regional y global en empresas cementeras de todo el mundo.

5.2. Conclusiones Parciales

1. Disminuyendo la Temperatura de Sinterización del horno en 50°C, se puede cuantificar la disminución del coque de petróleo y el consiguiente ahorro energético y económico, que supone para la fábrica.
2. Para realizar este cálculo, se tienen en cuenta varios factores, como son: ahorro medio de coque de petróleo es de 175 kg/hora, poder calorífico medio del coque de petróleo de 8100 kcal/kg, el precio del coque en esta época es de 100 €/t_{coque}, se consideran que se trabaja las 24 horas al día durante 300 días al año. Con todo esto, se obtiene un ahorro económico de 126000 € al año.
3. Otra consecuencia importante de este ahorro de combustible desde el punto de vista medioambiental, es la disminución en las emisiones de CO₂. Queda pendiente la cuantificación que supone la reducción en las emisiones de CO₂. Esta línea de investigación queda abierta como un trabajo futuro, según aparece reflejado en la parte de Perspectivas Futuras.



Capítulo VI

Perspectivas de trabajo futuro

6.1. Introducción

En esta parte se intenta dejar patente las líneas de investigación que quedan abiertas a trabajos futuros. Se plantean dos, que se consideran muy interesantes y con un resultado muy claro y conciso.

Las dos líneas que se reflejan son:

- I. Teniendo en cuenta el modelo estadístico, se pueden predecir los parámetros de calidad que tengan un R^2 y Q^2 mayores de 0,50, partiendo de los parámetros del horno que sean más influyentes.
- II. Estudiar la influencia de la morfología cristalina del clínker durante el año 2011, en los parámetros de calidad. Encontrar una explicación a la obtención de valores altos de la fase Alita; y bajos de Cal libre y Peso litro.
- III. Ver cómo influyen en la morfología cristalina, los parámetros de temperatura de sinterización y la velocidad de enfriamiento en las fases cristalográficas del clínker de la fábrica, desde el punto de vista de la microscopía óptica y del SEM.

- IV. Análisis y cálculo de la variación del CO₂ durante el periodo del estudio estadístico, realizando una valoración medioambiental de la reducción de emisiones de CO₂.

En el siguiente apartado se expone la primera línea de investigación que queda abierta.

6.2. Predicción parámetros de calidad

Después de analizar los resultados del estudio estadístico, al añadir los valores de la “harina” y ver la mejora sufrida por el modelo, obteniendo valores de R² y Q² por encima de 0,50, se abre una nueva línea de investigación muy interesante para el funcionamiento de la fábrica. Consiste en predecir los valores de calidad que se obtendrán fijando los parámetros del horno, que sean más influyentes para el parámetro de calidad estudiado.

6.2.1. Metodología de trabajo

Se puede observar que en todos los casos estudiados, los valores de R² para la Alita son de 0,60 y el Q²=0,54, con estos valores se puede predecir éste parámetro de calidad (L. Eriksson, y col. 2006). De forma similar le ocurre a la Cal Libre y la Belita. En esta Tabla 6.1, aparecen los parámetros de calidad, obtenidos de un modelo estadístico que tiene valores de R² y Q², por encima de 0,50.

Tabla 6.1. Coeficientes de los parámetros Y=Calidad, del modelo estadístico

Parámetros Y	R2 Variable Y	Q2 Variable Y
Alita	0,601222	0,540709
Belita	0,569497	0,498626
Aluminato	0,562811	0,525195
Ferrito	0,403418	0,357442
Cal libre 1	0,492556	0,418553
Sodio	0,896617	0,894104
SC	0,540412	0,500042

MS	0,421017	0,350667
MF	0,246916	0,168244
2 Cal Libre	0,560065	0,480719
FL	0,257623	0,159499
VC	0,317677	0,208136
AC	0,460823	0,402034

Lo que se pretende es obtener los valores de estos parámetros de calidad, partiendo de los parámetros del horno que más influyen en ellos. En el caso del C₃S, según el estudio estadístico realizado en el capítulo III, los parámetros que más le influyen, aparecen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Parámetros más influyentes en el parámetro de calidad del clínker, Alita.

7 Temperatura zona sinterización horno
4 Análisis NO_x entrada horno
6 Temperatura aire secundario entrada enfriador

Se plantean cuatro hipótesis, Tabla 6.3, y se fijan unos valores para los parámetros del horno que más influyentes en los parámetros de calidad (Alita, Belita y Cal libre). Para ello se utiliza el programa estadístico SIMCA.

Tabla 6.3. Planteamiento de cuatro hipótesis para los parámetros de horno que más influyen en los parámetros de calidad estudiados

Hipótesis	Análisis NO_x entrada horno	Temp. aire secundario entrada enfriador	Temp. zona sinterización horno
Hipótesis 1(P1)	830	990	1300
Hipótesis 2(P2)	930	1000	1350
Hipótesis 3(P3)	1025	1030	1400
Hipótesis 4(P4)	1040	1050	1450

Introduciendo en el programa, los valores planteados en cada una de estas cuatro hipótesis, se pueden predecir los resultados de los tres parámetros estudiados, Alita, Belita y Cal Libre. En la Tabla 6.4, aparecen las predicciones de las variables de calidad Y:

Tabla 6.4. Predicciones de la Alita, Belita y Cal libre, partiendo de cada una de las hipótesis planteadas.

Hipótesis	Alita	Belita	Cal Libre
P1	74,24	8,40	1,35
P2	75,28	7,57	1,11
P3	76,45	6,63	0,85
P4	77,33	5,90	0,65

Se representan los resultados de la Tabla 6.4, en las figuras siguientes. La predicción de la Alita, se observa en la Figura 6.1, donde en abscisas se representan los resultados de las cuatro hipótesis consideradas en la Tabla 6.4, y en ordenadas el porcentaje de Alita.

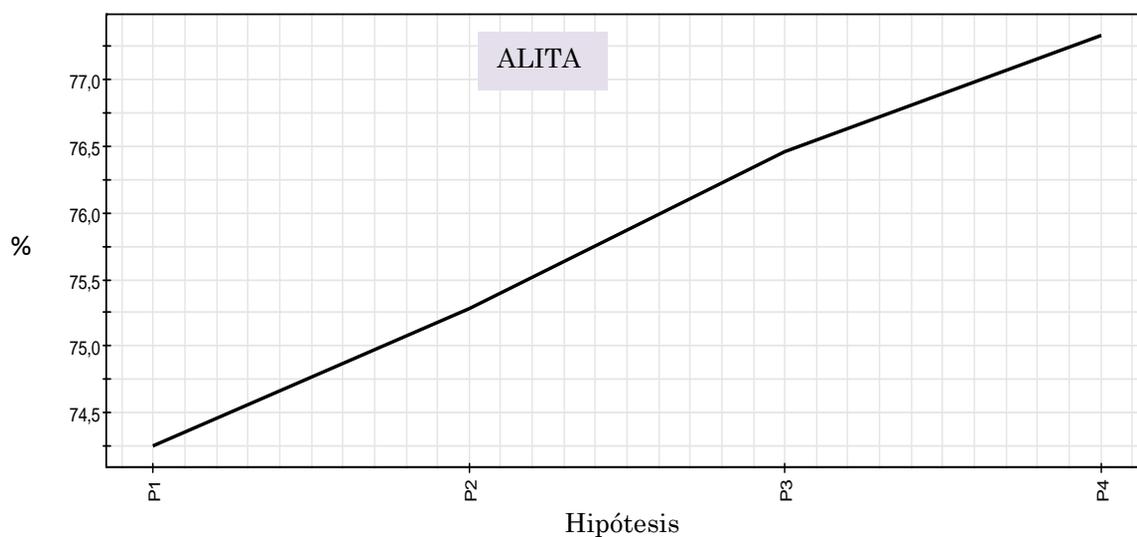


Figura 6.1. Predicción de la Alita, en función de las Hipótesis planteadas

En la Figura 6.2, se representa la Belita, para las cuatro hipótesis planteadas.

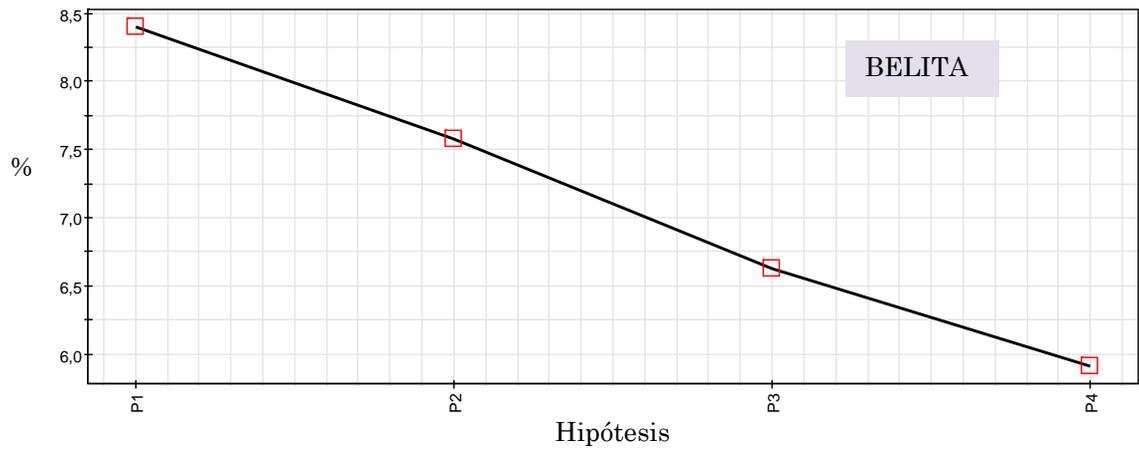


Figura 6.2. Predicción de la Belita, en función de las Hipótesis planteadas

En la Figura 6.3, se representa la Cal Libre, para las cuatro hipótesis estudiadas.

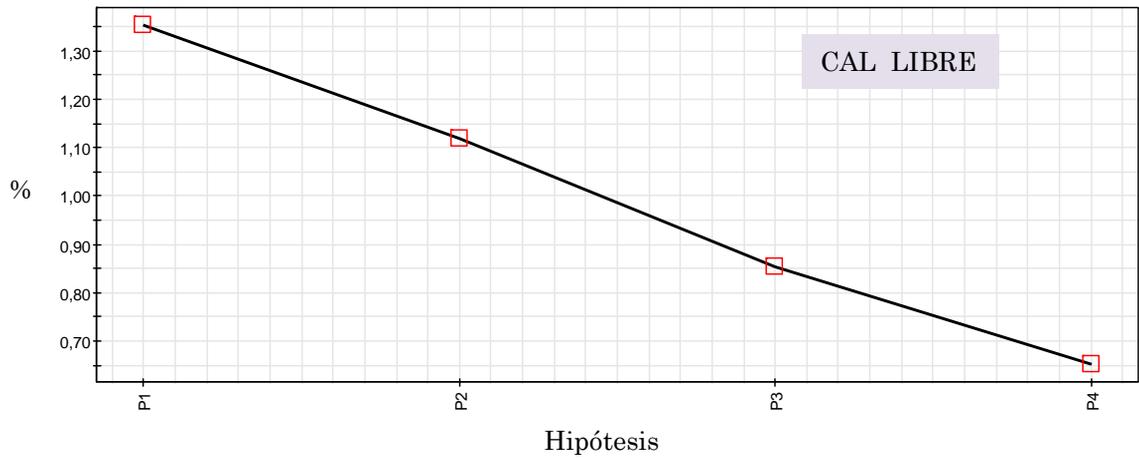


Figura 6.3. Predicción de la Cal libre, en función de las Hipótesis planteadas



Grupo de trabajo (dcha. a izqda.): José Camino, Joaquín Juliana, Ana M. Castañón, Armando Turbón, Pedro de Lama, Ana M. Guerrero, Paula Braga, Santiago García-Granda, Jesús Manovel.

Conclusiones generales

En el desarrollo de los objetivos planteados al comienzo del estudio, se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Se han seleccionado las **fases principales** para caracterizar el clínker utilizado en la Tesis Doctoral, son la Alita Monoclínica (ICSD 64759) y la Belita Beta (ICSD 81096). Las **fases secundarias** son, Aluminato tricálcico CI (ICSD 1841) y Ferritoaluminato tetracálcico (ICSD 97926); y la **fase minoritaria** es Óxido de Calcio (ICSD 61550).
2. En el estudio estadístico, utilizado programa SIMCA P+, se introducen veintitrés parámetros del horno, $X=23$, de los cuales nueve pertenecen a la materia prima “harina”, y ocho parámetros de calidad $Y=8$. Después de este estudio, se produce una importante mejora en el modelo, con valores de la variabilidad explicada $R^2=0,58$ y la variabilidad predictiva $Q^2=0,55$. Y se concluye que los parámetros más influyentes son, la Temperatura zona sinterización del horno, Temperatura aire secundario entrada enfriador, Análisis NO_x entrada horno, y los óxidos de sodio, potasio, magnesio y calcio de la Harina.
3. Los parámetros que más influyen en los parámetros de calidad “Alita” y “Cal libre” son los parámetros del horno Temperatura de sinterización del

horno, Entrada de NO_x en el horno y Temperatura de aire secundario de entrada enfriador.

4. Se ha comprobado que existe un límite en la temperatura de sinterización de 1400°C donde no se mejora el porcentaje del 78% de Alita. Por tanto, disminuyendo esta temperatura en 50°C, los porcentajes de Alita están dentro del intervalo de [73%-76%] y los de Cal Libre alrededor del 1%, lo que implica un importante ahorro energético, económico y medioambiental, manteniendo la misma calidad del clinker.
5. Al realizar un control en el porcentaje de NO_x a la entrada del horno, se ha observado que ha ido disminuyendo a lo largo del año 2010, debido principalmente al incremento de combustibles alternativos y por tanto, a una disminución del consumo de coque de petróleo. Se observa un incremento de un 37% a un 63% de NO_x en la fracción menor de 1000 ppm a la entrada del horno. Se aprecia que al aumentar el porcentaje de NO_x, se produce una disminución en el porcentaje de Cal libre y un aumento en el porcentaje de Alita.
6. Se ha constatado en este estudio, que La Temperatura del aire secundario entrada enfriador está comprendida en el intervalo $\geq 950^{\circ}\text{C}$ - $\leq 1150^{\circ}\text{C}$. Y cuando se aumenta esta Temperatura, se obtiene mayor porcentaje de Alita y menor porcentaje de Cal Libre. Para Temperaturas del aire secundario $\geq 1100^{\circ}\text{C}$, el porcentaje de C₃S está comprendido el 94% de las observaciones, dentro del intervalo [$\geq 73\%$ - ≤ 78].

Contribuciones científicas

Esta Tesis doctoral ha dado lugar a:

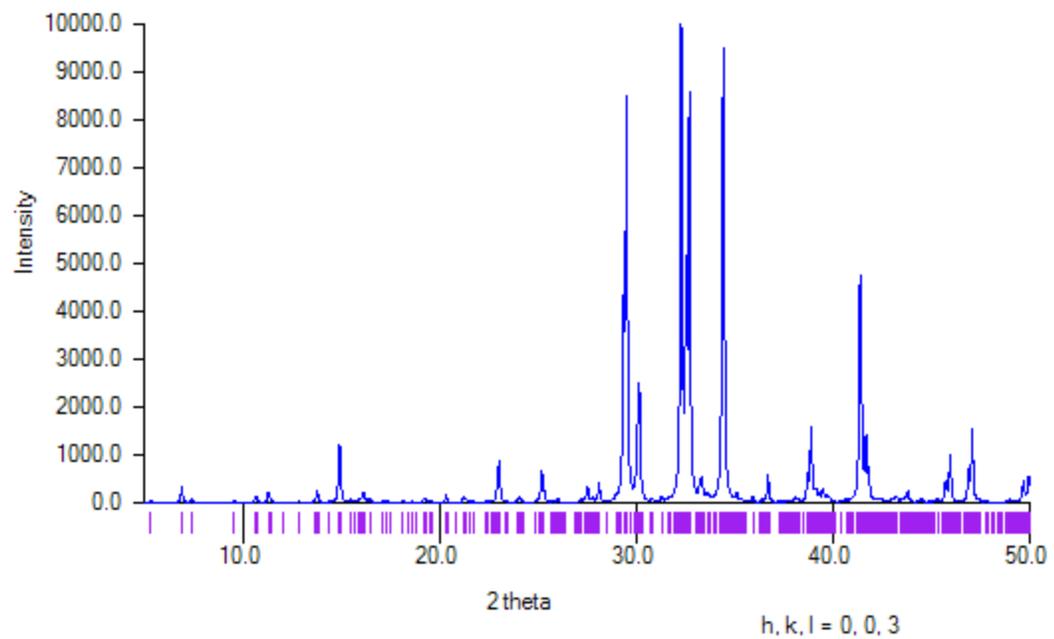
- Comunicación al “*XI Congreso Nacional de Materiales*” realizado en Zaragoza, del 23 al 25 junio 2010. El título fue “Desarrollo de controles de calidad basados en el Método de Rietveld en la fábrica “La Robla Tudela-Veguín”. Realizado por A.M. Castañón, S. García Granda, A. Guerrero.
- Comunicación al “*4th International Congress on energy and environment engineering and management*”, realizado en Mérida del 25 al 27 de mayo, de 2011. El título fue “Energy Saving and Environmental Impact Reduction in a Cement Factory by a Statistical Control System”, realizado por A. M. Castañón, S. García Granda, S. Angulo, M.P. Lorenzo, A. Guerrero.

ANEXO I

Fichas de las fases cristalinas y difractogramas

I. Fichas cristalinas de las fases principales, secundarias y minoritarias

ALITA ICSD #64759



Global Parameters

Number of used phases: 6
Number of variables: 0

Number of constraints: 1
 Zero shift/ °2Theta: 0,000000
 Specimen displacement/ mm : 0,000000
 Profile function: Pseudo Voigt 3(FJC Asymmetry)
 Background: Use available background
 R (expected)/ %: 0,00000
 R (profile)/ %: 0,00000
 R (weighted profile)/ %: 0,00000
 GOF: 0,00000
 d-statistic: 0,00000
 U standard: 0,000000
 V standard: 0,000000
 W standard: 0,010000

Relevant parameters of C3S Monoclinica

Structure and profile data:
 Formula sum: $\text{Ca}_{108\cdot00}\text{Si}_{36\cdot00}\text{O}_{180\cdot00}$
 Formula mass/ g/mol: 8219,6100
 Density (calculated)/ g/cm³: 3,1816
 F(000): 4104,0000
 Weight fraction/ %: 59,827840
 Space group (No.): C 1 m 1 (8)
 Lattice parameters:
 a/ Å: 33,083000
 b/ Å: 7,027000
 c/ Å: 18,499000
 alpha/ °: 90
 beta/ °: 94,120000
 gamma/ °: 90
 V/ 10⁶ pm³: 4289,42700
 Overall displacement parameter: 0,000000
 Extinction: 0,000000
 Flat Plate Absorption Correction: 0,000000
 Porosity: 0,000000
 Roughness: 0,000000
 Fitting mode: Structure Fit
 U: 0,000000
 V: 0,000000
 W: 0,015000
 Preferred orientation direction/ hkl: -1,00 0,00 1,00
 Preferred orientation parameter: 1,000000
 Asymmetry parameter 1: 0,015000
 Asymmetry parameter 2: 0,015000
 Peak shape:
 parameter 1: 0,600000
 parameter 2: 0,000000
 parameter 3: 0,000000
 R (Bragg)/ %: 0,09900

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for C3S Monoclinica

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Ca1	2a	0,500000	0,439300	0,000000	0,764800	4,000000
Ca2	2a	0,500000	0,434200	0,000000	0,761400	4,000000
Ca3	2a	0,500000	0,099000	0,000000	0,930900	0,100000
Ca4	2a	0,500000	0,099100	0,000000	0,929900	0,100000
Ca5	2a	0,500000	0,755800	0,000000	0,088800	1,000000

Ca6	2a	0,500000	0,751100	0,000000	0,086500	1,000000
Ca7	2a	0,500000	0,433800	0,000000	0,260200	0,400000
Ca8	2a	0,500000	0,418500	0,000000	0,252900	0,400000
Ca9	2a	0,500000	0,095800	0,000000	0,427200	0,600000
Ca10	2a	0,500000	0,095000	0,000000	0,425500	0,600000
Ca11	2a	0,500000	0,774600	0,000000	0,591000	1,600000
Ca12	2a	0,500000	0,761900	0,000000	0,577500	1,600000
Ca13	2a	0,500000	0,029100	0,000000	0,694700	0,200000
Ca14	2a	0,500000	0,022900	0,000000	0,686700	0,200000
Ca15	2a	0,500000	0,692900	0,000000	0,851000	2,500000
Ca16	2a	0,500000	0,688600	0,000000	0,842200	2,500000
Ca17	2a	0,500000	0,351700	0,000000	0,022500	1,300000
Ca18	2a	0,500000	0,350800	0,000000	0,020200	1,300000
Ca19	2a	0,500000	0,019200	0,000000	0,194800	0,900000
Ca20	2a	0,500000	0,017400	0,000000	0,192700	0,900000
Ca21	2a	0,500000	0,689300	0,000000	0,354700	0,200000
Ca22	2a	0,500000	0,687900	0,000000	0,353400	0,200000
Ca23	2a	0,500000	0,357600	0,000000	0,525600	0,600000
Ca24	2a	0,500000	0,357500	0,000000	0,524700	0,600000
Ca25	2a	0,500000	0,167400	0,000000	0,652100	0,300000
Ca26	2a	0,500000	0,173100	0,000000	0,660100	0,300000
Ca27	2a	0,500000	0,831800	0,000000	0,835000	3,900000
Ca28	2a	0,500000	0,830000	0,000000	0,826400	3,900000
Ca29	2a	0,500000	0,496900	0,000000	0,004400	0,900000
Ca30	2a	0,500000	0,494600	0,000000	0,000300	0,900000
Ca31	2a	0,500000	0,160400	0,000000	0,156800	1,800000
Ca32	2a	0,500000	0,159000	0,000000	0,160000	1,800000
Ca33	2a	0,500000	0,832200	0,000000	0,326900	1,400000
Ca34	2a	0,500000	0,830200	0,000000	0,323300	1,400000
Ca35	2a	0,500000	0,501200	0,000000	0,504900	1,500000
Ca36	2a	0,500000	0,496500	0,000000	0,490700	1,500000
Ca37	4b	0,500000	0,347200	0,298800	0,663200	1,000000
Ca38	4b	0,500000	0,352500	0,267700	0,676900	1,000000
Ca39	4b	0,500000	0,011700	0,301800	0,840200	1,600000
Ca40	4b	0,500000	0,016800	0,205800	0,857100	1,600000
Ca41	4b	0,500000	0,172900	0,255300	0,002800	0,200000
Ca42	4b	0,500000	0,177700	0,244100	0,005900	0,200000
Ca43	4b	0,500000	0,337700	0,256600	0,168800	0,200000
Ca44	4b	0,500000	0,343300	0,255000	0,183100	0,200000
Ca45	4b	0,500000	0,006200	0,272600	0,340900	0,800000
Ca46	4b	0,500000	0,010200	0,239900	0,350100	0,800000
Ca47	4b	0,500000	0,175300	0,250900	0,500100	0,500000
Ca48	4b	0,500000	0,178600	0,265300	0,511200	0,500000
Ca49	4b	0,500000	0,437000	0,234300	0,596000	0,100000
Ca50	4b	0,500000	0,436900	0,233800	0,605700	0,100000
Ca51	4b	0,500000	0,102200	0,231800	0,763100	0,200000
Ca52	4b	0,500000	0,108900	0,230600	0,770200	0,200000
Ca53	4b	0,500000	0,267200	0,274300	0,928900	0,300000
Ca54	4b	0,500000	0,268300	0,261500	0,941100	0,300000

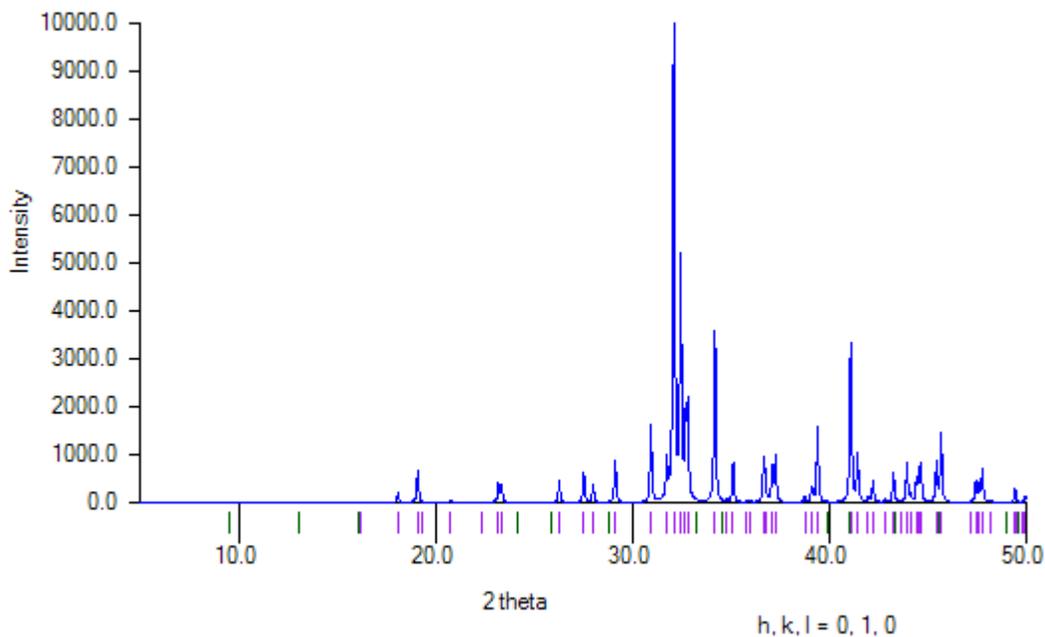
Ca55	4b	0,500000	0,427100	0,228100	0,097500	0,200000
Ca56	4b	0,500000	0,433600	0,254000	0,104800	0,200000
Ca57	4b	0,500000	0,094800	0,228800	0,265500	0,900000
Ca58	4b	0,500000	0,100600	0,229200	0,270500	0,900000
Ca59	4b	0,500000	0,266800	0,240800	0,430800	0,700000
Ca60	4b	0,500000	0,267800	0,283500	0,438500	0,700000
Ca61	4b	0,500000	0,261200	0,257700	0,736600	1,200000
Ca62	4b	0,500000	0,262400	0,289300	0,753200	1,200000
Ca63	4b	0,500000	0,415800	0,227800	0,914100	1,800000
Ca64	4b	0,500000	0,422300	0,269700	0,914200	1,800000
Ca65	4b	0,500000	0,078600	0,249700	0,086200	1,400000
Ca66	4b	0,500000	0,088000	0,210000	0,087800	1,400000
Ca67	4b	0,500000	0,248500	0,276200	0,243300	0,600000
Ca68	4b	0,500000	0,254200	0,252000	0,247600	0,600000
Ca69	4b	0,500000	0,425900	0,214600	0,406300	0,900000
Ca70	4b	0,500000	0,421100	0,224100	0,420700	0,900000
Ca71	4b	0,500000	0,088700	0,225100	0,575600	0,100000
Ca72	4b	0,500000	0,096100	0,232500	0,584100	0,100000
Si1	2a	1,000000	0,515100	0,000000	0,184600	2,100000
Si2	2a	1,000000	0,670200	0,000000	0,672000	0,300000
Si3	2a	1,000000	0,861000	0,000000	0,501800	1,500000
Si4	2a	1,000000	0,001700	0,000000	0,506400	0,200000
Si5	2a	1,000000	0,337500	0,000000	0,829900	0,100000
Si6	2a	1,000000	0,330300	0,000000	0,347600	1,500000
Si7	2a	1,000000	0,528400	0,000000	0,670700	0,500000
Si8	2a	1,000000	0,595500	0,000000	0,914900	1,000000
Si9	2a	1,000000	0,594600	0,000000	0,418700	0,300000
Si10	2a	1,000000	0,665800	0,000000	0,167600	3,800000
Si11	2a	1,000000	0,853200	0,000000	0,006700	1,500000
Si12	2a	1,000000	0,932600	0,000000	0,759700	0,700000
Si13	2a	1,000000	0,929300	0,000000	0,256200	2,500000
Si14	2a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,300000
Si15	2a	1,000000	0,191800	0,000000	0,844000	0,200000
Si16	2a	1,000000	0,188100	0,000000	0,336100	0,200000
Si17	2a	1,000000	0,257000	0,000000	0,089600	0,400000
Si18	2a	1,000000	0,262500	0,000000	0,598300	0,200000
O1	2a	0,500000	0,421800	0,000000	0,000800	4,2(8)
O2	2a	0,500000	0,419800	0,000000	0,000800	4,2(8)
O3	2a	0,500000	0,469800	0,000000	0,874800	3,8(1)
O4	2a	0,500000	0,483800	0,000000	0,879800	3,8(1)
O5	2a	0,500000	0,461800	0,000000	0,354800	2,8(9)
O6	2a	0,500000	0,469800	0,000000	0,365800	2,8(9)
O7	2a	0,500000	0,427800	0,000000	0,508800	1,0(3)
O8	2a	0,500000	0,426800	0,000000	0,509800	1,0(3)
O9	2a	0,500000	0,803800	0,000000	0,678800	2,8(9)
O10	2a	0,500000	0,804800	0,000000	0,708800	2,8(9)
O11	2a	0,500000	0,760800	0,000000	0,830800	4,1(8)
O12	2a	0,500000	0,762800	0,000000	0,832800	4,1(8)
O13	2a	0,500000	0,720800	0,000000	0,966800	2,7(7)
O14	2a	0,500000	0,720800	0,000000	0,978800	2,7(7)
O15	2a	0,500000	0,793800	0,000000	0,196800	0,8(3)

O16	2a	0,500000	0,793800	0,000000	0,197800	0,8(3)
O17	2a	0,500000	0,756800	0,000000	0,338800	0,1(4)
O18	2a	0,500000	0,765800	0,000000	0,350800	0,1(4)
O19	2a	0,500000	0,713800	0,000000	0,479800	1,4(5)
O20	2a	0,500000	0,724800	0,000000	0,487800	1,4(5)
O21	2a	0,500000	0,097800	0,000000	0,662800	0,5(4)
O22	2a	0,500000	0,106800	0,000000	0,674800	0,5(4)
O23	2a	0,500000	0,058800	0,000000	0,804800	1,5(6)
O24	2a	0,500000	0,065800	0,000000	0,822800	1,5(6)
O25	2a	0,500000	0,137800	0,000000	0,040800	2,6(6)
O26	2a	0,500000	0,135800	0,000000	0,045800	2,6(6)
O27	2a	0,500000	0,079800	0,000000	0,176800	2,1(7)
O28	2a	0,500000	0,086800	0,000000	0,169800	2,1(7)
O29	2a	0,500000	0,039800	0,000000	0,309800	1,5(6)
O30	2a	0,500000	0,053800	0,000000	0,322800	1,5(6)
O31	2a	0,500000	0,136800	0,000000	0,518800	1,4(5)
O32	2a	0,500000	0,140800	0,000000	0,526800	1,4(5)
O33	2a	0,500000	0,380800	0,000000	0,131800	1,5(6)
O34	2a	0,500000	0,388800	0,000000	0,156800	1,5(6)
O35	2a	0,500000	0,391800	0,000000	0,652800	0,8(4)
O36	2a	0,500000	0,396800	0,000000	0,662800	0,8(4)
O37	2a	1,000000	0,542800	0,000000	0,112800	8,1(4)
O38	2a	1,000000	0,466800	0,000000	0,163800	4,2(4)
O39	4b	1,000000	0,027800	0,313000	0,229800	3,2(4)
O40	2a	1,000000	0,646800	0,000000	0,744800	0,5(4)
O41	2a	1,000000	0,717800	0,000000	0,692800	2,9(4)
O42	4b	1,000000	0,157800	0,316000	0,622800	2,1(4)
O43	2a	1,000000	0,881800	0,000000	0,423800	1,7(4)
O44	2a	1,000000	0,810800	0,000000	0,485800	2,3(4)
O45	4b	1,000000	0,374800	0,317000	0,546800	1,6(4)
O46	2a	1,000000	0,980800	0,000000	0,585800	2,1(4)
O47	2a	1,000000	0,047800	0,000000	0,522800	1,5(4)
O48	4b	1,000000	0,486800	0,312000	0,459800	2,0000000
O49	2a	1,000000	0,313800	0,000000	0,904800	1,5(4)
O50	2a	1,000000	0,387800	0,000000	0,848800	1,2(4)
O51	4b	1,000000	0,324800	0,187000	0,782800	2,7(4)
O52	2a	1,000000	0,308800	0,000000	0,424800	4,7(4)
O53	2a	1,000000	0,377800	0,000000	0,363800	3,8(4)
O54	4b	1,000000	0,314800	0,186000	0,297800	2,3(4)
O55	2a	0,680000	0,550800	0,000000	0,594800	0,7(4)
O56	2a	0,680000	0,479800	0,000000	0,652800	1,6(6)
O57	4b	0,680000	0,041800	0,311000	0,717800	3,9(7)
O58	2a	0,320000	0,505800	0,000000	0,746800	4,0000000
O59	2a	0,320000	0,486800	0,000000	0,617800	2,0000000
O60	4b	0,320000	0,056800	0,311000	0,682800	1,9(8)
O61	4b	0,500000	0,072800	0,450000	0,835800	3,5(4)
O62	4b	0,500000	0,065800	0,377000	0,963800	3,5(4)
O63	4b	0,500000	0,136800	0,377000	0,906800	3,5(4)
O64	4b	0,500000	0,107800	0,303000	0,957800	3,5(4)

O65	2a	0,590000	0,616800	0,000000	0,342800	1,3(3)
O66	2a	0,590000	0,545800	0,000000	0,400800	1,3(3)
O67	4b	0,590000	0,107800	0,311000	0,465800	1,3(3)
O68	2a	0,320000	0,571800	0,000000	0,494800	1,3(3)
O69	2a	0,320000	0,643800	0,000000	0,436800	1,3(3)
O70	4b	0,320000	0,072800	0,311000	0,382800	1,3(3)
O71	4b	0,045000	0,071800	0,450000	0,339800	1,3(3)
O72	4b	0,045000	0,064800	0,377000	0,467800	1,3(3)
O73	4b	0,045000	0,135800	0,377000	0,410800	1,3(3)
O74	4b	0,045000	0,106800	0,303000	0,461800	1,3(3)
O75	2a	0,590000	0,686800	0,000000	0,090800	
10,0000000						
O76	2a	0,590000	0,699800	0,000000	0,235800	2,7(8)
O77	4b	0,590000	0,137800	0,311000	0,170800	2,0(5)
O78	2a	0,410000	0,643800	0,000000	0,242800	6,0000000
O79	2a	0,410000	0,714800	0,000000	0,185800	2,0000000
O80	4b	0,410000	0,152800	0,311000	0,120800	3,0000000
O81	2a	0,570000	0,875800	0,000000	0,930800	5,0000000
O82	2a	0,570000	0,803800	0,000000	0,988800	3,0000000
O83	4b	0,570000	0,366800	0,311000	0,053800	3,0000000
O84	2a	0,430000	0,830800	0,000000	0,082800	5,0000000
O85	2a	0,430000	0,813800	0,000000	0,948800	5,0000000
O86	4b	0,430000	0,381800	0,311000	0,012800	2,3(8)
O87	2a	0,430000	0,909800	0,000000	0,835800	6,0000000
O88	2a	0,430000	0,981800	0,000000	0,777800	6,0000000
O89	4b	0,430000	0,418800	0,311000	0,712800	6,0000000
O90	4b	0,285000	0,409800	0,450000	0,680800	6,0000000
O91	4b	0,285000	0,397800	0,377000	0,795800	6,0000000
O92	4b	0,285000	0,473800	0,377000	0,751800	6,0000000
O93	4b	0,285000	0,444800	0,303000	0,802800	6,0000000
O94	2a	0,370000	0,951800	0,000000	0,180800	3,4(6)
O95	2a	0,370000	0,879800	0,000000	0,238800	3,4(6)
O96	4b	0,370000	0,442800	0,311000	0,302800	3,4(6)
O97	4b	0,315000	0,451800	0,450000	0,335800	3,4(6)
O98	4b	0,315000	0,457800	0,372000	0,206800	3,4(6)
O99	4b	0,315000	0,387800	0,377000	0,263800	3,4(6)
O100	4b	0,315000	0,412800	0,303000	0,218800	3,4(6)
O101	2a	0,370000	0,022800	0,000000	0,924800	
10,0000000						
O102	2a	0,370000	0,033800	0,000000	0,067800	
10,0000000						
O103	4b	0,370000	0,471800	0,311000	0,003800	2,4(7)
O104	2a	0,630000	0,977800	0,000000	0,075800	
10,0000000						
O105	2a	0,630000	0,048800	0,000000	0,017800	6,0000000
O106	4b	0,630000	0,486800	0,311000	0,952800	
10,0000000						
O107	2a	0,220000	0,213800	0,000000	0,924800	
10,0000000						
O108	2a	0,220000	0,142800	0,000000	0,067800	4,0000000
O109	4b	0,220000	0,204800	0,189000	0,003800	2,0000000

O110	2a	0,780000	0,169800	0,000000	0,919800	6,0000000
O111	2a	0,780000	0,157800	0,000000	0,775800	2,4(6)
O112	4b	0,780000	0,219800	0,189000	0,840800	3,3(6)
O113	2a	0,930000	0,209800	0,000000	0,260800	0,4(3)
O114	2a	0,930000	0,138800	0,000000	0,320800	0,5(3)
O115	4b	0,930000	0,200800	0,191000	0,381800	1,4(3)
O116	2a	0,070000	0,165800	0,000000	0,411800	0,8(2)
O117	2a	0,070000	0,148800	0,000000	0,277800	0,8(2)
O118	4b	0,070000	0,218800	0,180000	0,349800	0,8(2)
O119	2a	0,070000	0,234800	0,000000	0,164800	4,6(9)
O120	2a	0,070000	0,305800	0,000000	0,107800	4,6(9)
O121	4b	0,070000	0,243800	0,189000	0,042800	4,6(9)
O122	4b	0,232500	0,234800	0,050000	0,010800	4,6(9)
O123	4b	0,232500	0,227800	0,123000	0,138800	4,6(9)
O124	4b	0,232500	0,297800	0,123000	0,081800	4,6(9)
O125	4b	0,232500	0,268800	0,197000	0,132800	4,6(9)
O126	4b	0,232500	0,279800	0,050000	0,168800	4,6(9)
O127	4b	0,232500	0,286800	0,123000	0,040800	4,6(9)
O128	4b	0,232500	0,215800	0,123000	0,097800	4,6(9)
O129	4b	0,232500	0,244800	0,197000	0,046800	4,6(9)
O130	2a	0,780000	0,239800	0,000000	0,673800	2,0(3)
O131	2a	0,780000	0,311800	0,000000	0,615800	2,0(3)
O132	4b	0,780000	0,248800	0,189000	0,551800	2,0(3)
O133	4b	0,110000	0,239800	0,050000	0,518800	2,0(3)
O134	4b	0,110000	0,232800	0,123000	0,647800	2,0(3)
O135	4b	0,110000	0,303800	0,123000	0,590800	2,0(3)
O136	4b	0,110000	0,273800	0,210000	0,630800	2,0(3)

BELITA ICSD #81096



Relevant parameters of C2S

Structure and profile data:

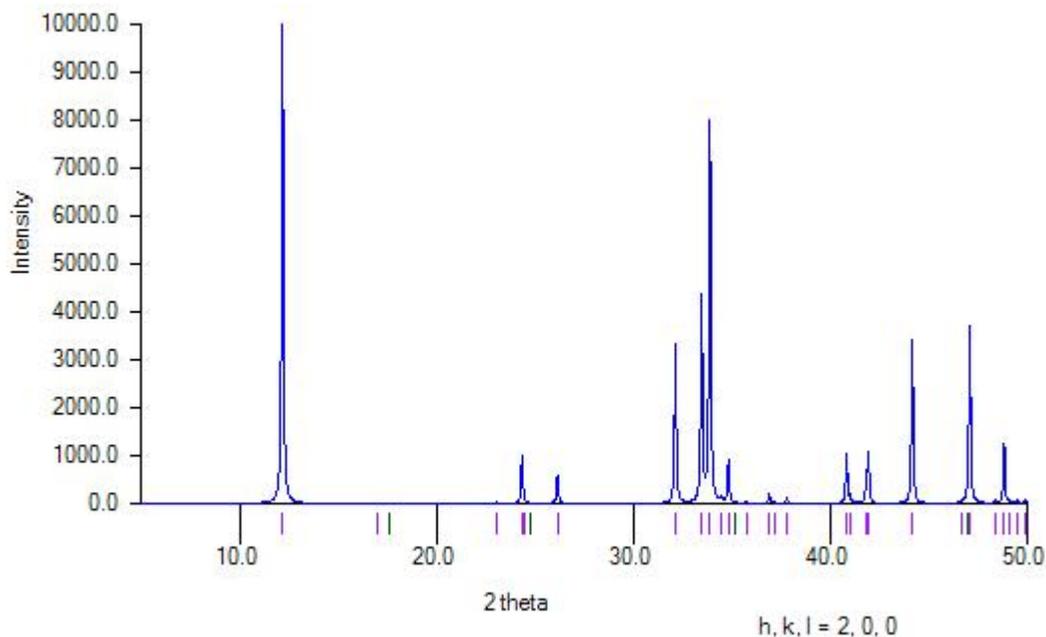
Formula sum:	Ca _{8.00} Si _{4.00} O _{16.00}
Formula mass/ g/mol:	688,9724
Density (calculated)/ g/cm ³	3,2890
F(000):	344,0000
Weight fraction/ %:	0,406617
Space group (No.):	P 1 21/c 1 (14)
Lattice parameters:	
a/ Å:	5,528000
b/ Å:	6,776000
c/ Å:	10,481300
alpha/ °:	90
beta/ °:	117,640000
gamma/ °:	90
V/ 10 ⁶ pm ³	347,80150
Overall displacement parameter:	0,000000
Extinction:	0,000000
Flat Plate Absorption Correction:	0,000000
Porosity:	0,000000
Roughness:	0,000000
Fitting mode:	Structure Fit
U:	0,000000
V:	0,000000
W:	0,020000
Preferred orientation direction/ hkl:	1,00 0,00 0,00
Preferred orientation parameter:	1,000000
Asymmetry parameter 1:	0,015000
Asymmetry parameter 2:	0,015000
Peak shape:	
parameter 1:	0,600000
parameter 2:	0,000000
parameter 3:	0,000000

R (Bragg)/ %: 0,00000

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for C2S

<u>Atom</u>	<u>Wyck.</u>	<u>s.o.f.</u>	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>B/ 10⁴</u>
cal	4e	1,000000	0,702800	0,343500	0,430400	0,521115
ca2	4e	1,000000	0,018500	0,002100	0,298200	0,450054
sil	4e	1,000000	0,348700	0,280600	0,080700	0,671133
o1	4e	1,000000	0,277100	0,507700	0,057600	0,592176
o2	4e	1,000000	0,667000	0,249600	0,191700	0,489532
o3	4e	1,000000	0,153900	0,172800	0,138100	0,442158
o4	4e	1,000000	0,271300	0,324300	0,428200	0,702716

FERRITO ALUMINATO TETRACALCICO ICSD #97926



Relevant parameters of C4AF IBM2

Structure and profile data:

Formula sum: $\text{Ca}_{8.00}\text{Fe}_{4.00}\text{Al}_{4.00}\text{O}_{20.00}$

Formula mass/ g/mol: 971,9420

Density (calculated)/ g/cm³: 3,7344

F(000): 476,0000

Weight fraction/ %: 0,712682

Space group (No.): $\text{Im } a 2 (46)$

Lattice parameters:

a/ Å: 14,514000

b/ Å: 5,566000

c/ Å: 5,349000

alpha/ °: 90

beta/ °: 90

gamma/ °: 90

V/ 10⁶ pm³: 432,11860

Overall displacement parameter: 0,000000

Extinction: 0,000000

Flat Plate Absorption Correction: 0,000000

Porosity: 0,000000

Roughness: 0,000000

Fitting mode: Structure Fit

U: 0,000000

V: 0,000000

W: 0,020000

Preferred orientation direction/ hkl: 0,00 0,00 1,00

Preferred orientation parameter: 1,000000

Asymmetry parameter 1: 0,015000

Asymmetry parameter 2: 0,015000

Peak shape:

parameter 1: 0,600000

parameter 2: 0,000000

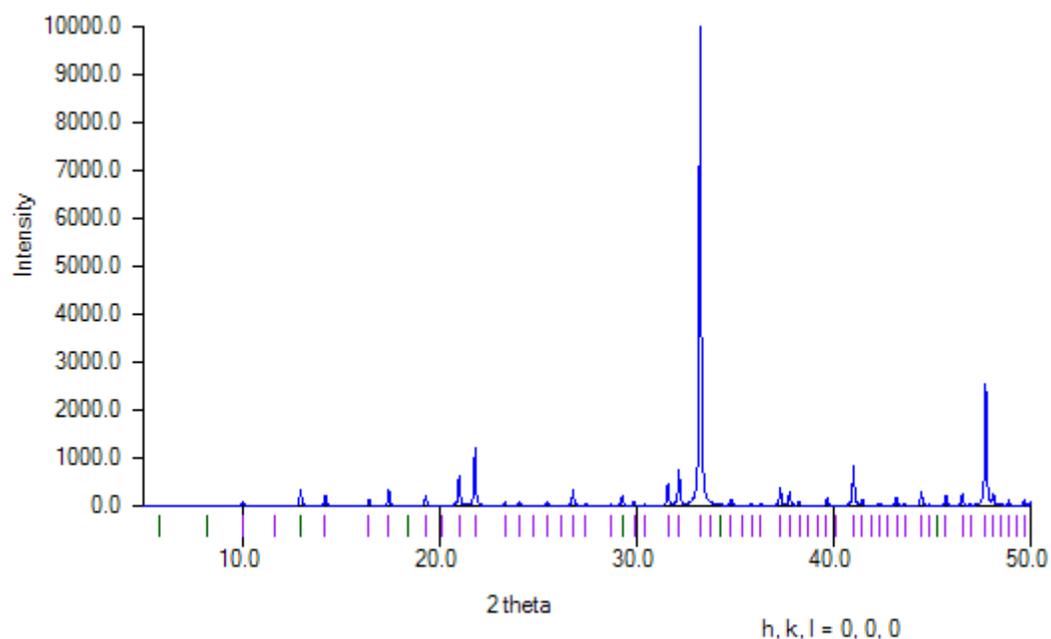
parameter 3: 0,000000

R (Bragg)/ %: 0,08320

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for C4AF IBM2

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴
Ca1	8c	1,000000	0,108600	0,525900	0,009000	0,500000
Fe1	4a	0,750000	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
Fe2	4b	0,250000	0,250000	0,073900	0,040500	0,500000
Al1	4a	0,250000	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
Al2	4b	0,750000	0,250000	0,073900	0,040500	0,500000
O1	8c	1,000000	0,012700	0,246900	0,256500	0,500000
O2	8c	1,000000	0,144300	0,569400	0,471100	0,500000
O3	4b	1,000000	0,250000	0,140000	0,389000	0,500000

ALUMINATO ICSD #1841



Relevant parameters of C3A Cubico

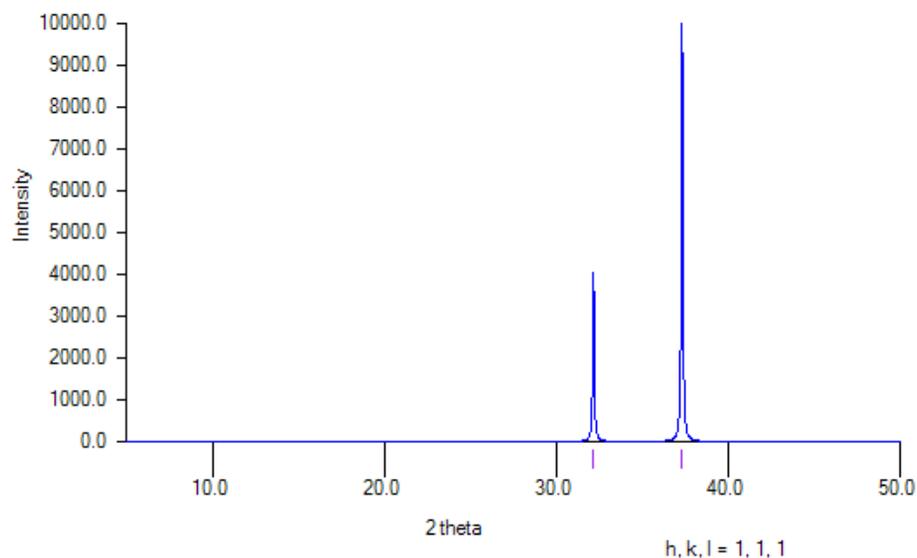
Structure and profile data:	
Formula sum:	Ca _{72:00} Al _{48:00} O _{144:00}
Formula mass/ g/mol:	6484,7860
Density (calculated)/ g/cm ³	3,0460
F(000):	3216,0000
Weight fraction/ %:	38,895980
Space group (No.):	P a -3 (205)
Lattice parameters:	
a/ Å:	15,233000
b/ Å:	15,233000

c/ Å: 15,233000
 alpha/ °: 90
 beta/ °: 90
 gamma/ °: 90
 V/ 10⁶ pm³: 3534,73100
 Overall displacement parameter: 0,000000
 Extinction: 0,000000
 Flat Plate Absorption Correction: 0,000000
 Porosity: 0,000000
 Roughness: 0,000000
 Fitting mode: Structure Fit
 U: 0,000000
 V: 0,000000
 W: 0,020000
 Preferred orientation direction/ hkl: 0,00 0,00 1,00
 Preferred orientation parameter: 1,000000
 Asymmetry parameter 1: 0,015000
 Asymmetry parameter 2: 0,015000
 Peak shape:
 parameter 1: 0,600000
 parameter 2: 0,000000
 parameter 3: 0,000000
 R (Bragg)/ %: 0,000000

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for C3A_Cubico

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴
Ca1	4a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,473741
Ca2	4b	1,000000	0,500000	0,500000	0,500000	0,663237
Ca3	8c	1,000000	0,256100	0,256100	0,256100	0,623759
Ca4	8c	1,000000	0,375000	0,375000	0,375000	0,923795
Ca5	24d	1,000000	0,127200	0,138600	0,376300	1,031965
Ca6	24d	1,000000	0,120900	0,380000	0,383800	2,926929
Al1	24d	1,000000	0,013300	0,019700	0,252600	0,510850
Al2	24d	1,000000	0,004600	0,244400	0,233500	0,531379
O1	24d	1,000000	0,010300	0,277700	0,124100	1,166192
O2	24d	1,000000	0,131500	0,253600	0,483500	1,084077
O3	24d	1,000000	0,104900	0,266400	0,284100	0,955377
O4	24d	1,000000	0,235000	0,404700	0,292100	1,123555
O5	24d	1,000000	0,038500	0,482600	0,150900	1,042230
O6	24d	1,000000	0,010400	0,475800	0,349100	0,953009

CAL LIBRE ICSD #61550



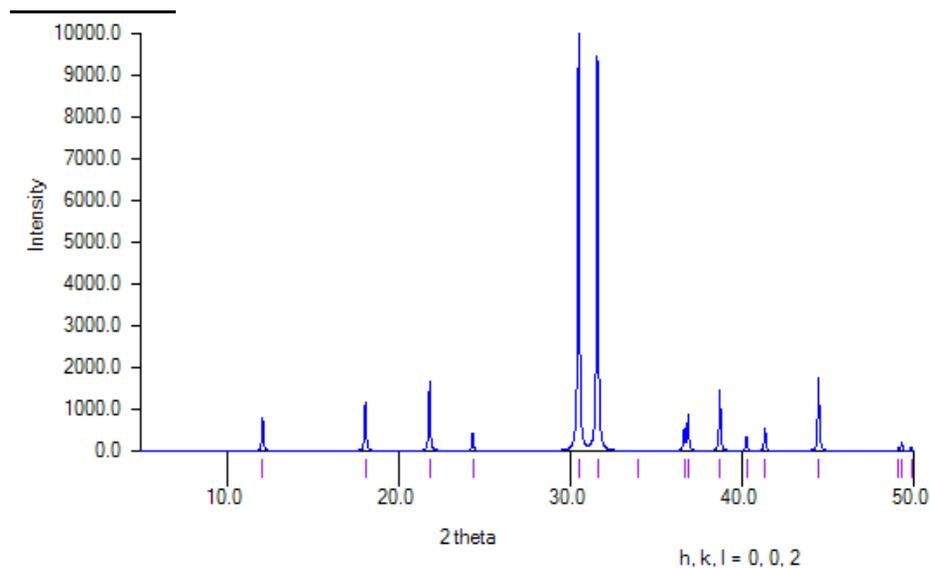
Relevant parameters of Cal libre

Structure and profile data:	
Formula sum:	Ca ₄₀₀ O ₄₀₀
Formula mass/ g/mol:	224,3176
Density (calculated)/ g/cm ³	3,3363
F(000):	112,0000
Weight fraction/ %:	0,042492
Space group (No.):	F m -3 m (225)
Lattice parameters:	
a/ Å:	4,815000
b/ Å:	4,815000
c/ Å:	4,815000
alpha/ °:	90
beta/ °:	90
gamma/ °:	90
V/ 10 ⁶ pm ³	111,63200
Overall displacement parameter:	0,000000
Extinction:	0,000000
Flat Plate Absorption Correction:	0,000000
Porosity:	0,000000
Roughness:	0,000000
Fitting mode:	Structure Fit
U:	0,000000
V:	0,000000
W:	0,020000
Preferred orientation direction/ hkl:	0,00 0,00 1,00
Preferred orientation parameter:	1,000000
Asymmetry parameter 1:	0,015000
Asymmetry parameter 2:	0,015000
Peak shape:	
parameter 1:	0,600000
parameter 2:	0,000000
parameter 3:	0,000000
R (Bragg)/ %:	0,000000

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for Cal libre

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴
Ca1	4a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,500000
O1	4b	1,000000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000

AFTITALITA ICSD #26018



Relevant parameters of NKS publ

Structure and profile data:	
Formula sum:	Na _{1,00} K _{3,00} S _{2,00} O _{8,00}
Formula mass/ g/mol:	332,3999
Density (calculated)/ g/cm ³	2,7212
F(000):	164,0000
Weight fraction/ %:	0,114392
Space group (No.):	P -3 m 1 (164)
Lattice parameters:	
a/ Å:	5,660000
b/ Å:	5,660000
c/ Å:	7,310000
alpha/ °:	90
beta/ °:	90
gamma/ °:	120
V/ 10 ⁶ pm ³	202,80600
Overall displacement parameter:	0,000000
Extinction:	0,000000
Flat Plate Absorption Correction:	0,000000
Porosity:	0,000000
Roughness:	0,000000
Fitting mode:	Structure Fit

U: 0,000000
 V: 0,000000
 W: 0,010000
 Preferred orientation direction/ hkl: 0,00 0,00 1,00
 Preferred orientation parameter: 1,000000
 Asymmetry parameter 1: 0,015000
 Asymmetry parameter 2: 0,015000
 Peak shape:
 parameter 1: 0,600000
 parameter 2: 0,000000
 parameter 3: 0,000000
 R (Bragg) %: 0,00000

Occupancy, atomic fract. coordinates and Biso for NKS publ

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	B/ 10 ⁴ pm ²
Na	1b	1,000000	0,000000	0,000000	0,500000	0,789568
k1	1a	1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,789568
k2	2d	1,000000	0,333333	0,666667	0,625000	0,789568
s	2d	1,000000	0,333333	0,666667	0,230000	0,789568
o1	2d	1,000000	0,333333	0,666667	0,040000	0,789568
o2	6i	1,000000	0,800000	0,200000	0,300000	0,789568

II. Difractogramas

Se muestran dos clínkeres estudiados en el *Capítulo II. Metodologías empleadas y resultados experimentales*. Aparecen los difractogramas con el ajuste de las fases por el método de Rietveld, Figs. II.1 y II.4, utilizando el programa informático X'Pert HighScore Plus.

Clínker 1

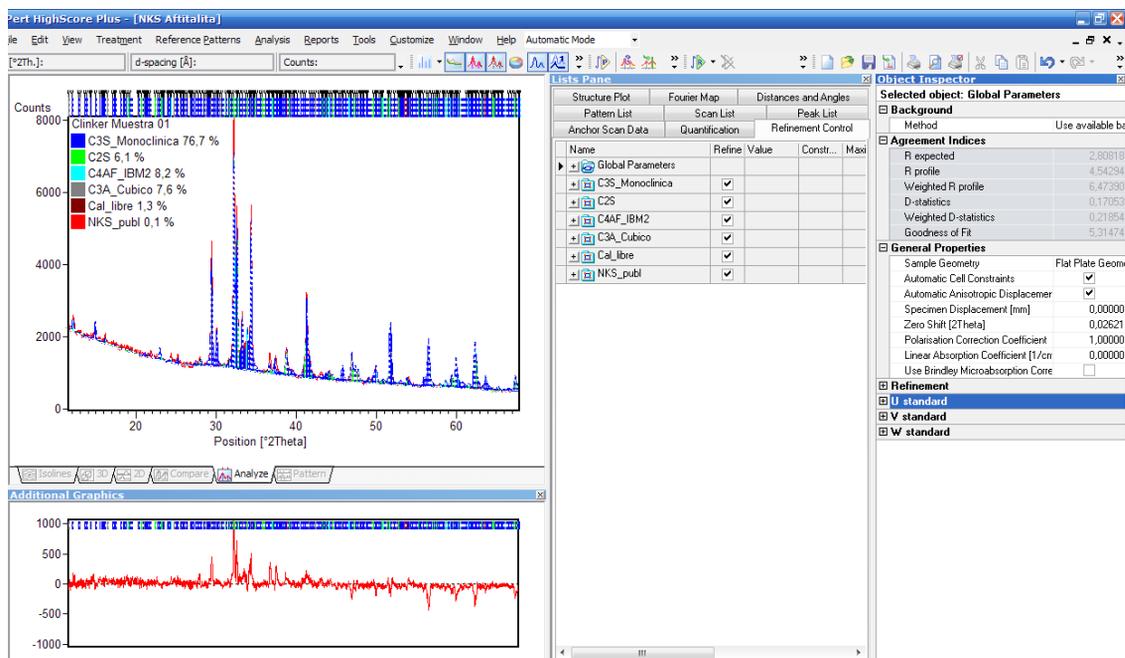


Figura II.1. Cálculo de las fases del clínker de la muestra 1, utilizando el programa X'Pert HighScore Plus.

En la Figura II.2, se compara el difractograma experimental con el calculado, observando la diferencia entre ambos.

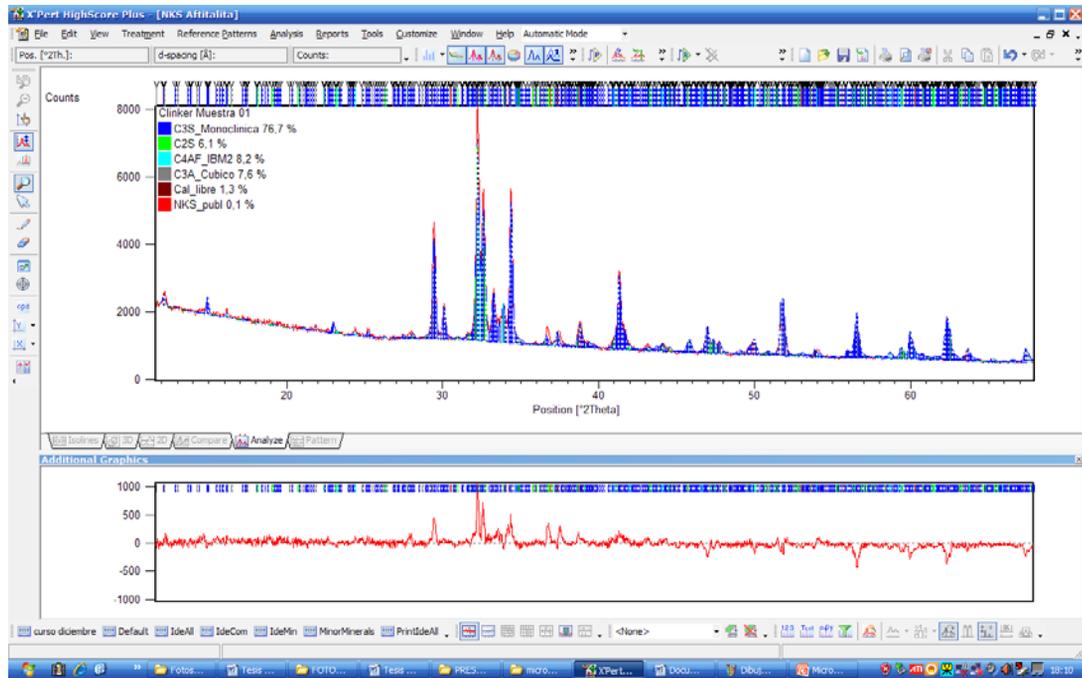


Figura II.2. Diferencia entre el difractograma experimental y el calculado, utilizando el método de Rietveld.

En la Figura II.3, aparece el resultado de las fases del clinker 2 y los factores de acuerdo, como son entre otros: R_{wp} o factor del difractograma ponderado (Weighted Rprofile); R_p (R profile); la bondad del ajuste (Goodness of Fit).

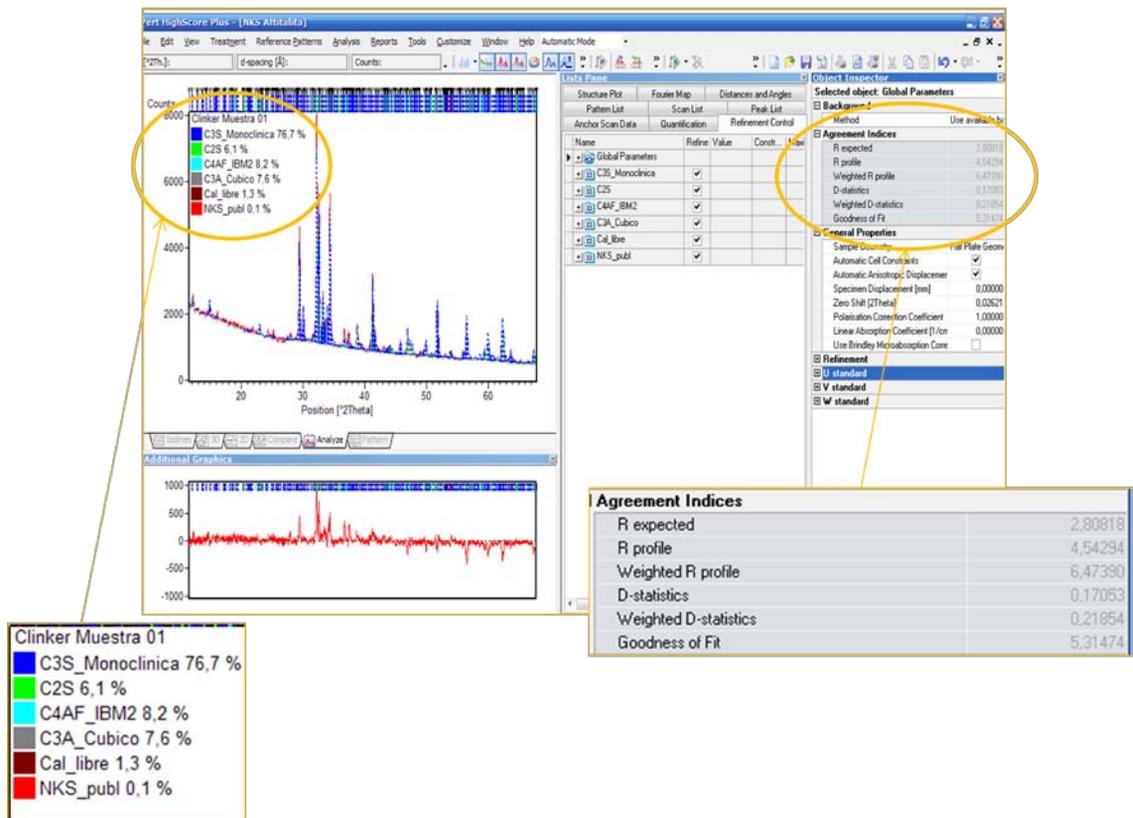


Figura II.3. Resultados de las fases del clinker según el método de Rietveld y los índices de los factores de acuerdo.

Clínker 2. Aparecen dos figuras, donde se representa el ajuste de fases del clínker 2, mediante el Método de Rietveld y la utilización del programa informático X'Pert HighScore Plus.

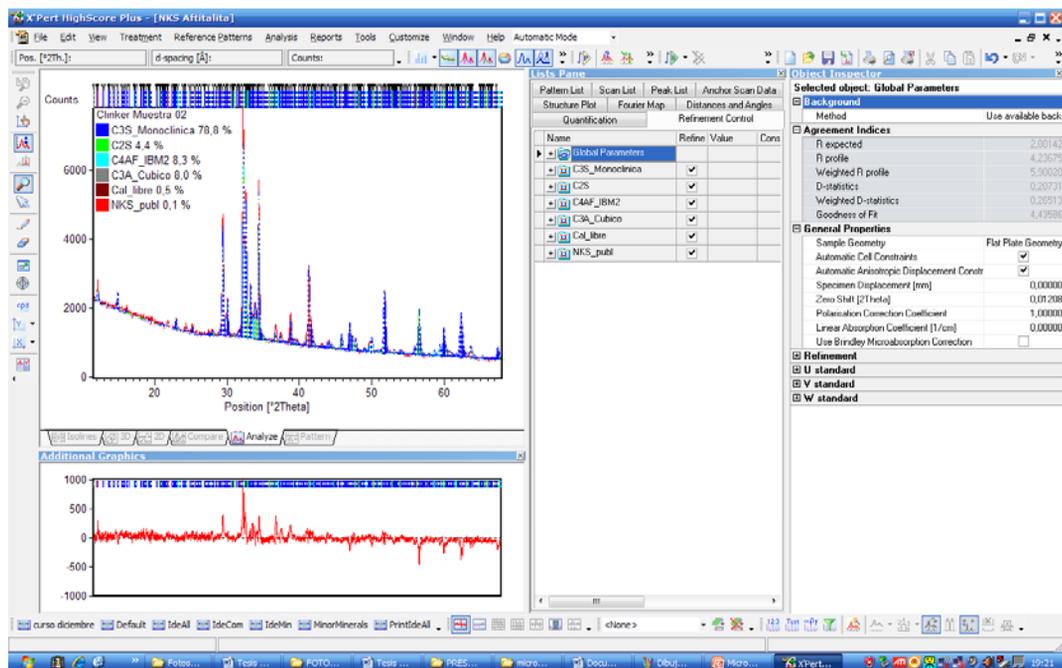


Figura II.4. Cálculo de las fases del clínker de la muestra 2, utilizando el programa X'Pert HighScore Plus.

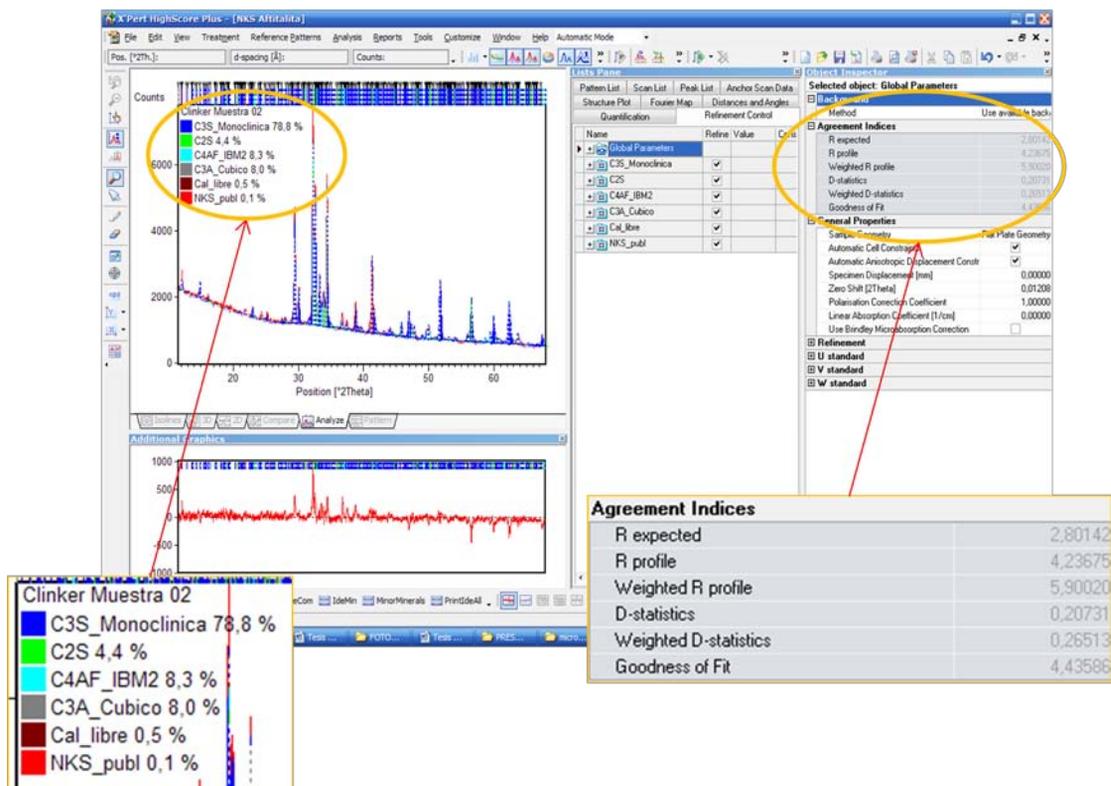


Figura II.5. Resultados de las fases del clínker según el método de Rietveld y los índices de los factores de acuerdo.

Bibliografía

- Al-Dhamri, Hilal and KhaledMelghit. "Use of Alumina Spent Catalyst and RFCC Wastes from Petroleum Refinery to Substitute Bauxite in the Preparation of Portland Clinker." *Journal of Hazardous Materials* 179, no. 1-3 (7/15, 2010): 852-859.
- Applegarth, L., H. Pinkerton, M. James, and S. Calvari. "Morphological Complexities and Hazards during the Emplacement of Channel-Fed Lava Flow Fields: A Study of the 2001 Lower Flow Field on Etna." *Bulletin of Volcanology* 72, no. 6 (08, 2010): 641-656.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=52575990&lang=es&site=ehost-live>
- Applegarth, L. J. A., M. R. James, B. V. De Vries, and H. Pinkerton. "Influence of Surface Clinker on the Crustal Structures and Dynamics of Over-Bar Lava Flows." *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 115, (2010).
- Aranda, G., A. Miguel, and Gómez de la Torre, M.A. "Análisis Mineralógico Por Difracción De Rayos-X y El Método De Rietveld En La Industria Cementera." *Cemento Hormigón* no. 877 (2005): 12.
- Aranda, M. A. G., M. T. Blanco-Varela, A. G. Torre, S. Bruque, and F. J. Zúñiga. "Cuantificación Mineralógica Directa De Cementos Portland Por El Método De Rietveld." *CementoHormigón* no. 850 (2003): 4-25.

- Aruntaş, HüseyinYılmaz, MetinGürü, Mustafa Dayı, and İlkerTekin. "Utilization of Waste Marble Dust as an Additive in Cement Production." *Materials & Design* 31, no. 8 (9, 2010): 4039-4042.
- Atzeni, C., G. Pia, and U. Sanna. "A Geometrical Fractal Model for the Porosity and Permeability of Hydraulic Cement Pastes." *Construction and Building Materials* 24, no. 10 (10, 2010): 1843-1847.
- Bandyopadhyay, S. "Effect of Regulation on Efficiency: Evidence from Indian Cement Industry." *Central European Journal of Operations Research* 18, no. 2 (2010): 153-170.
- Bassioni, G. "A Study Towards "greener" Construction." *Applied Energy* In Press, Corrected Proof.
- Bentz, D. P. "Blending Different Fineness Cements to Engineer the Properties of Cement-Based Materials." *Magazine of Concrete Research* 62, no. 5 (2010): 327-338.
- Bernal, Susan A., Ruby Mejía de Gutiérrez, Alba L. Pedraza, John L. Provis, Erich D. Rodriguez, and Silvio Delvasto. "Effect of Binder Content on the Performance of Alkali-Activated Slag Concretes." *Cement and Concrete Research* 41, no. 1 (1, 2011): 1-8.
- Bish, D. L. and S. A. Howard. "Quantitative Phase Analysis using the Rietveld Method." *Journal of Applied Crystallography* 21, no. 2 (1988): 86-91.
- Blanc, P., X. Bourbon, A. Lassin, and E. C. Gaucher. "Chemical Model for Cement-Based Materials: Temperature Dependence of Thermodynamic Functions for Nanocrystalline and Crystalline CSH Phases." *Cement and Concrete Research* 40, no. 6 (2010): 851-866.

- Brunauer S., Emmet P.H. y Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society* 60, no. 2 (1938): 309-319.
- Brunet, F., T. Charpentier, C. N. Chao, H. Peycelon, and A. Nonat. "Characterization by Solid-State NMR and Selective Dissolution Techniques of Anhydrous and Hydrated CEM V Cement Pastes." *Cement & Concrete Research* 40, no. 2 (02, 2010): 208-219. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=47059521&lang=es&site=ehost-live>
- Bullard, Jeffrey W. and Robert J. Flatt. "New Insights into the Effect of Calcium Hydroxide Precipitation on the Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration." *Journal of the American Ceramic Society* 93, no. 7 (07, 2010): 1894-1903, <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51516167&lang=es&site=ehost-live>
- Campbell, D. H. Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker. *Portland Cement Association*, 1999.
- Casagrande, S. P. and R. C. Blanco. "Método De Rietveld Para El Estudio De Estructuras Cristalinas." *Program* 2, no. 1 (2004): 1-5.
- Cassagnabère, Franck, Michel Mouret, Gilles Escadeillas, Philippe Broilliard, and Alexandre Bertrand. "Metakaolin, a Solution for the Precast Industry to Limit the Clinker Content in Concrete: Mechanical Aspects." *Construction & Building Materials* 24, no. 7 (07, 2010): 1109-1118. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=50262796&lang=es&site=ehost-live>
- Castañón A. M., S. García Granda, A. Guerrero. "Desarrollo de controles de calidad basados en el Método Rietveld en la Fábrica "La Robla Tudela -Veguin". *XI Congreso Nacional de Materiales* (Zaragoza, 23-25 Junio 2010).

- Chen, C., G. Habert, Y. Bouzidi, and A. Jullien. "Environmental Impact of Cement Production: Detail of the Different Processes and Cement Plant Variability Evaluation." *Journal of Cleaner Production* 18, no. 5 (3, 2010): 478-485.
- Chen, Hu-Xing, Xianwei Ma, and HengJie Dai. "Reuse of Water Purification Sludge as Raw Material in Cement Production." *Cement & Concrete Composites* 32, no. 6 (07, 2010): 436-439.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=50358279&lang=es&site=ehost-live>
- Chen, W. and H. J. H. Brouwers. "Alkali Binding in Hydrated Portland Cement Paste." *Cement and Concrete Research* 40, no. 5 (5, 2010): 716-722.
- Chen, Ying-Liang, Juu-En Chang, Pai-Haung Shih, Ming-Sheng Ko, Yi-Kuo Chang, and Li-Choung Chiang. "Reusing Pretreated Desulfurization Slag to Improve Clinkerization and Clinker Grindability for Energy Conservation in Cement Manufacture." *Journal of Environmental Management* 91, no. 9 (09, 2010): 1892-1897.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51304233&lang=es&site=ehost-live>
- Chen, Ying-Liang, Chien-Jung Lin, Ming-Sheng Ko, Yi-Chieh Lai, and Juu-En Chang. "Characterization of Mortars from Belite-Rich Clinkers Produced from Inorganic Wastes." *Cement and Concrete Composites* In Press, Corrected Proof.
- Chung, F. H. "Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis." *Journal of Applied Crystallography* 7, no. 6 (1974): 519-525.
- Chung, F. H. "Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures." *Journal of Applied Crystallography* 7, no. 6 (1974): 526-531.

- Crumbie, A., G. Walenta, and T. Fullmann. "Where is the Iron? Clinker Microanalysis with XRD Rietveld, Optical microscopy/point Counting, Bogue and SEM-EDS Techniques." *Cement and Concrete Research* 36, no. 8 (2006): 1542-1547.
- Cuberos, Antonio J. M., Gómez de la Torre, M.A., G. Álvarez-Pinazo, M. CARMEN MARTÍN-SEDEÑO, Katrin Schollbach, Herbert Pollmann, and Miguel A. G. Aranda. "Active Iron-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Hydration." *Environmental Science & Technology* 44, no. 17 (9, 2010): 6855-6862. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=53550824&lang=es&site=ehost-live>
- De Belie, N., J. Kratky, and S. Van Vlierberghe. "Influence of Pozzolans and Slag on the Microstructure of Partially Carbonated Cement Paste by Means of Water Vapour and Nitrogen Sorption Experiments and BET Calculations." *Cement and Concrete Research* 40, no. 12 (12, 2010): 1723-1733.
- De Noirfontaine, M. N., F. Dunstetter, M. Courtial, G. Gasecki, and M. Signes-Frehel. "Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker: 2. Modelling Alite for Rietveld Analysis, an Industrial Challenge." *Cement and Concrete Research* 36, no. 1 (2006): 54-64.
- De Souza, V. C. G., J. C. Koppe, and J. F. C. L. Costa. "Effect of the Foreign Ions on Vickers Micro-Hardness of the Crystalline Phases in the Co-Processed Clinkers." *Rem-Revista Escola De Minas* 63, no. 2 (2010): 299-306.
- De Souza, V. C. G., J. C. Koppe, J. F. C. L. Costa, A. L. M. Vargas, E. Blando, and R. Hubler. "The Influence of Mineralogical, Chemical and Physical Properties on Grindability of Commercial Clinkers with High MgO Level." *Cement and Concrete Research* 38, no. 8-9 (2008): 1119-1125.
- Desbois, T., R. Le Roy, A. Pavoine, G. Platret, A. Feraille, and A. Alaoui. "Effect of Gypsum Content on Sulfoaluminate Mortars Stability." *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 14, no. 5 (2010): 579-597.

Dominguez, O., A. Torres-Castillo, L. Flores-Velez, and R. Torres. "Characterization using Thermomechanical and Differential Thermal Analysis of the Sinterization of Portland Clinker Doped with CaF₂." *Materials Characterization* 61, no. 4 (04, 2010):459-466.

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=48725917&lang=es&site=ehost-live>

Dubina, E., L. Black, R. Sieber, and J. Plank. "Interaction of Water Vapour with Anhydrous Cement Minerals." *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional & Bioceramics* 109, no. 5 (07, 2010): 260-268.

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51800009&lang=es&site=ehost-live>

Duda, W. H. and D. Hwalter. *Manual Tecnológico Del Cemento* Reverte, 2003.

Dundar, H., H. Benzer, N. A. Aydogan, O. Altun, N. A. Toprak, O. Ozcan, D. Eksi, and A. Sargin. "Simulation Assisted Capacity Improvement of Cement Grinding Circuit: Case Study Cement Plant." *Minerals Engineering* In Press, Corrected Proof.

Dunstetter, F., M. N. De Noirfontaine, and M. Courtial. "Polymorphism of Tricalcium Silicate, the Major Compound of Portland Cement Clinker: 1. Structural Data: Review and Unified Analysis." *Cement and Concrete Research* 36, no. 1 (2006): 39-53.

Dutrow, E. and E. Worrell. "Shifting Energy Performance in US Cement Production." IEEE, 2010.

El-Didamony, H., A. A. Rahman, F. Nassar, and M. Saraya. "Effect of Basalt on the Burnability of Raw Meal of Portland Cement Clinker." *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 17, no. 4 (2010): 282-288.

- El-Khayatt, A. M. "Calculation of Fast Neutron Removal Cross-Sections for some Compounds and Materials." *Annals of Nuclear Energy* 37, no. 2 (2, 2010): 218-222.
- Engelsen, Christian J., Van der Sloot, Hans A., Grethe Wibetoe, Harald Justnes, Walter Lund, and Erik Stoltenberg-Hansson. "Leaching Characterisation and Geochemical Modelling of Minor and Trace Elements Released from Recycled Concrete Aggregates." *Cement and Concrete Research* 40, no. 12 (12, 2010): 1639-1649.
- Eriksson, L., E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, J. Trygg, C. Wikström, and S. Wold. "Multi-and Megavariate Data Analysis Part I: Basic Principles and Applications, Umeå." (2006).
- Esteve, V. *El Método De Rietveld*. Universitat Jaume I, 2006.
- Fernández-Jiménez, Ana, José Y. Pastor, Antonia Martín, and Angel Palomo. "High-Temperature Resistance in Alkali-Activated Cement." *Journal of the American Ceramic Society* 93, no. 10 (10, 2010): 3411-3417.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=54286852&lang=es&site=ehost-live>
- Feret B. and Feret J. F. *CemQUANT Software Mathematical Modeling in Quantitative Phase Analysis of Portland Cement*, 1999.
- Ferreira, A. V., A. Righi, F. G. S. Araújo, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório. "Applications of the Rietveld Method to Quantify the Crystalline Phases of Portland Cement Clinker Doped with Nickel and Chromium." *Powder Diffraction* 23, (2008): S42.
- Füllmann, T.; Walenta, G. "Qualitative Rietveld Analysis of Portland Cement Clinkers and Portland Cements using the TOPAS Software: Application as a Method for Automated Quality and Process Control in Industrial Production – Part I". *International cement review* January, (2001). 41-43.

Fukuda, Koichiro, Tomoyuki Iwata, and Hideto Yoshida. "Melt Differentiation and Crystallization of Clinker Minerals in a CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ Pseudoquaternary System." *Cement & Concrete Research* 40, no. 1 (01, 2010): 167-170. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=45419449&lang=es&site=ehost-live>

Gadsden, J. A. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds* Butterworths London, U.K., 1975.

Gadsden, J. A. and J. A. Gadsden. *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Butterworths London, UK, 1975.

Gallucci, E., P. Mathur, and K. Scrivener. "Microstructural Development of Early Age Hydration Shells Around Cement Grains." *Cement and Concrete Research* 40, no. 1 (1, 2010): 4-13.

García-Díaz, I., F. Puertas, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, and M. Palacios. "Efecto Del ZnO, ZrO₂ y B₂O₃ En El Proceso De Clinkerización. Parte II. Metodología De Separación De Fases y Distribución En Las Fases Del Clíinker." *Materiales De Construcción.(Madrid)* 59, no. 294 (2009): 53-74. <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/139/180>

Georgin, J. F., T. Le Bihan, J. Ambroise, and J. Pera. "Early-Age Behavior of Materials with a Cement Matrix." *Cement and Concrete Research* 40, no. 7 (7, 2010): 997-1008.

Gineys, N., G. Aouad, and D. Damidot. "Managing Trace Elements in Portland Cement – Part I: Interactions between Cement Paste and Heavy Metals Added during Mixing as Soluble Salts." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 8 (9, 2010): 563-570.

- Gobbo, L., L. Sant'Agostino, and L. Garcez. "C3A Polymorphs Related to Industrial Clinker Alkalies Content." *Cement and Concrete Research* 34, no. 4 (2004): 657-664.
- Gómez de la Torre, M.A. "Estudio de Cementos y Materiales Relacionados por el Método de Rietveld". Tesis Doctoral. Universidad de Málaga, 2003.
- Gómez de la Torre, M.A. and M. A. G. Aranda. "Accuracy in Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements." *Journal of Applied Crystallography* 36, no. 5 (2003): 1169-1176.
- Gómez de la Torre, M.A., S. Bruque, and M. A. G. Aranda. "Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis." *Journal of Applied Crystallography* 34, no. 2 (2001): 196-202.
- Gómez de la Torre, M.A., S. Bruque, J. Campo, and M. A. G. Aranda. "The Superstructure of C3S from Synchrotron and Neutron Powder Diffraction and its Role in Quantitative Phase Analyses." *Cement and Concrete Research* 32, no. 9 (2002): 1347-1356.
- Gómez de la Torre, M.A., A. Cabeza, E. R. Losilla, and M. A. G. Aranda. "Quantitative Phase Analysis of Ordinary Portland Cements using Synchrotron Radiation Powder Diffraction." *Zeitschrift Für Kristallographie Supplements* 2006, no. suppl_23/2006 (2006): 587-592.
- Gómez de la Torre, M.A., R. N. De Vera, A. J. M. Cuberos, and M. Aranda. "Crystal Structure of Low Magnesium-Content Alite: Application to Rietveld Quantitative Phase Analysis." *Cement and Concrete Research* 38, no. 11 (2008): 1261-1269.
- Gómez de la Torre, M.A., E. R. Losilla, A. Cabeza, and M. A. G. Aranda. "High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction Analysis of Ordinary Portland Cements: Phase Coexistence of Alite." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 238, no. 1-4 (2005): 87-91.

- Gómez de la Torre, M.A., K. Morsli, M. Zahir, and M. A. G. Aranda. "In Situ Synchrotron Powder Diffraction Study of Active Belite Clinkers." *Journal of Applied Crystallography* 40, no. 6 (2007): 999-1007.
- Gómez-Zamorano, Lauren Y. and José I. Escalante-García. "Effect of Curing Temperature on the Nonevaporable Water in Portland Cement Blended with Geothermal Silica Waste." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 8 (9, 2010): 603-610.
- Gualtieri, A. F., C. Cavenati, I. Zanatto, M. Meloni, G. Elmi, and M. L. Gualtieri. "The Transformation Sequence of Cement-Asbestos Slates Up to 1200 °C and Safe Recycling of the Reaction Product in Stoneware Tile Mixtures." *Journal of Hazardous Materials* 152, no. 2 (2008): 563-570.
- Gualtieri, A. F., M. Lassinantti Gualtieri, and C. Meneghini. "In Situ High-Temperature Synchrotron Powder Diffraction Study of the Thermal Decomposition of Cement-Asbestos." *Powder Diffraction* 23, (2008): 323.
- Gualtieri, Alessandro F., Carlotta Giacobbe, Lorenza Sardisco, Michele Saraceno, Magdalena Lassinantti Gualtieri, Gigliola Lusvardi, Cinzia Cavenati, and Ivano Zanatto. "Recycling of the Product of Thermal Inertization of cement-asbestos for various Industrial Applications." *Waste Management* 31, no. 1 (01, 2011): 91-100. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=55057354&lang=es&site=ehost-live>
- Guettala, Salim and Bouzidi Mezghiche. "Compressive Strength and Hydration with Age of Cement Pastes Containing Dune Sand Powder." *Construction and Building Materials* In Press, Corrected Proof.
- Guirado, F. and S. Gali. "Quantitative Rietveld Analysis of CAC Clinker Phases using Synchrotron Radiation." *Cement and Concrete Research* 36, no. 11 (2006): 2021-2032.

- Guirado, F., S. Gali, and J. S. Chinchon. "The Crystallography of CA1-xFx using X-Ray Powder Diffraction Techniques." *Cement and Concrete Research* 24, no. 5 (1994): 923-930.
- Guirado, F., S. Gali, and S. Chinchon. "Quantitative Rietveld Analysis of Aluminous Cement Clinker Phases." *Cement and Concrete Research* 30, no. 7 (2000): 1023-1029.
- Guo, W., J. P. Zhu, D. X. Li, J. H. Chen, and N. R. Yang. "Early Hydration of Composite Cement with Thermal Activated Coal Gangue." *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 25, no. 1 (2010): 162-166.
- Ha, Si, Ying Li, Hong Zhang, Hai-Yan Shi, and Chao Zhu. "Study on a Separation Technology for More Efficient Utilization of Pulverized Coals in Cement Plants." *Fuel Processing Technology* 91, no. 10 (10, 2010): 1261-1266.
- Hanf, A. "Incremento De La Eficiencia En La Producción De Cemento Utilizando Análisis De La Llama y NMPC." *Cemento Hormigón* no. 915 (2008): 44-54.
- Hartman, M. R. and R. Berliner. "In Situ Neutron Powder Diffraction Investigation of the Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum." *Journal of Solid State Chemistry* 178, no. 11 (2005): 3256-3264.
- Hasanbeigi, Ali, Lynn Price, Hongyou Lu, and Wang Lan. "Analysis of Energy-Efficiency Opportunities for the Cement Industry in Shandong Province, China: A Case Study of 16 Cement Plants." *Energy* 35, no. 8 (8, 2010): 3461-3473.
- He, M., M. Yan, J. Zhang, and H. Chen. "Texture Analysis and Classification for Clinker in Rotary Kiln." IEEE, 2010.

- Heinz, D., M. Göbel, H. Hilbig, L. Urbonas, and G. Bujauskaite. "Effect of TEA on Fly Ash Solubility and Early Age Strength of Mortar." *Cement and Concrete Research* 40, no. 3 (3, 2010): 392-397.
- Hekal, Eisa E., Wafaa S. Hegazi, Essam A. Kishar, and Maha R. Mohamed. "Solidification/stabilization of Ni(II) by various Cement Pastes." *Construction and Building Materials* 25, no. 1 (1, 2011): 109-114.
- Herfort, D., G. K. Moir, V. Johansen, F. Sorrentino, and H. B. Arceo. "The Chemistry of Portland Cement Clinker." *Advances in Cement Research* 22, no. 4 (2010): 187-194.
- Hill, R. J. and C. J. Howard. "Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data using the Rietveld Method." *Journal of Applied Crystallography* 20, no. 6 (1987): 467-474.
- Holzer, Lorenz, Robert J. Flatt, Sinan T. Erdoğan, Jeffrey W. Bullard, and Edward J. Garboczi. "Shape Comparison between 0.4–2.0 and 20–60 Mm Cement Particles." *Journal of the American Ceramic Society* 93, no. 6 (06, 2010): 1626-1633. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51126469&lang=es&site=ehost-live>
- Huynh, C. and A. Robles-Kelly. "Optimal Solution of the Dichromatic Model for Multispectral Photometric Invariance." *Structural, Syntactic, and Statistical Pattern Recognition* (2010): 382-391.
- Idrissi, M., A. Diouri, D. Damidot, J. M. Greneche, M. A. Talbi, and M. Taibi. "Characterisation of Iron Inclusion during the Formation of Calcium Sulfoaluminate Phase." *Cement & Concrete Research* 40, no. 8 (08, 2010): 1314-1319. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51845871&lang=es&site=ehost-live>

- Janotka, I., F. Puertas, M. Palacios, M. Kuliffayová, and C. Varga. "Metakaolin sand-blended-Cement Pastes: Rheology, Hydration Process and Mechanical Properties." *Construction and Building Materials* 24, no. 5 (5, 2010): 791-802.
- Javier Alcobé. "El Método Rietveld En El Caso De Muestras Multifásicas. Análisis Cuantitativo y Extracción De Intensidades." *VII Escuela Sobre El Método De Rietveld* (2007).
- Johnson, Andrea, Lionel J. J. Catalan, and Stephen D. Kinrade. "Characterization and Evaluation of Fly-Ash from Co-Combustion of Lignite and Wood Pellets for use as Cement Admixture." *Fuel* 89, no. 10 (10, 2010): 3042-3050. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=52207860&lang=es&site=ehost-live>
- Juel, I. and E. Jøns. "The Influence of Earth Alkalis on the Mineralogy in a Mineralized Portland Cement Clinker." *Cement and Concrete Research* 31, no. 6 (2001): 893-897.
- Kabir, G., A. I. Abubakar, and U. A. El-Nafaty. "Energy Audit and Conservation Opportunities for Pyroprocessing Unit of a Typical Dry Process Cement Plant." *Energy* 35, no. 3 (3, 2010): 1237-1243.
- Kacimi, L., M. Cyr, and P. Clastres. "Synthesis of Alpha '(L)-C₂S Cement from Fly-Ash using the Hydrothermal Method at Low Temperature and Atmospheric Pressure." *Journal of Hazardous Materials* 181, no. 1-3 (2010): 593-601.
- Kaminskas, R. and R. Kubiliute. "The Effect of Coal Ash on Synthesis and Properties of Tricalcium Silicate." *Materials Science-Medziagotyra* 16, no. 3 (2010): 236-241.
- Kern, A. "Accurate Quantitative XRD Phase Analysis of Cement Clinkers". Accuracy in Powder Diffraction III, NIST, Gaithersburg, USA.(2001).

- Khokhar, M. I. A., E. Roziere, P. Turcry, F. Grondin, and A. Loukili. "Mix Design of Concrete with High Content of Mineral Additions: Optimisation to Improve Early Age Strength." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 5 (5, 2010): 377-385.
- Kohler, S., D. Heinz, and L. Urbonas. "Effect of Ettringite on Thaumasite Formation." *Cement and Concrete Research* 36, no. 4 (2006): 697-706.
- Kumar Mandal, S. and S. Madheswaran. "Causality between Energy Consumption and Output Growth in the Indian Cement Industry: An Application of the Panel Vector Error Correction Model (VECM)." *Energy Policy* (2010).
- Kuryatnyk, T., M. Chabannet, J. Ambroise, and J. Pera. "Leaching Behaviour of Mixtures Containing Plaster of Paris and Calcium Sulphoaluminate Clinker." *Cement & Concrete Research* 40, no. 8 (08, 2010): 1149-1156.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51845853&lang=es&site=ehost-live>
- Kuzel, H. J. "Rietveld Quantitative XRD Analysis of Portland Cement: 1. Theory and Application to the Hydration of C3A in the Presence of Gypsum." 1996.
- Lambert, O. "Prontuario del Cemento." Editado por Tecnicos Asociados, s.a. Barcelona, 1985.
- Lambert, P., R. Brueckner, and C. Atkins. "Degradation of Cement and Concrete." In Shreir's Corrosion, edited by Tony J.A. Richardson, 2348-2368. Oxford: Elsevier, 2010.
- Le Saoût, G., V. Kocaba, and K. Scrivener. "Application of the Rietveld Method to the Analysis of Anhydrous Cement." *Cement and Concrete Research* (2010).
- Lloyd, Redmond R., John L. Provis, and Jannie S. J. Van Deventer. "Pore Solution Composition and Alkali Diffusion in Inorganic Polymer Cement." *Cement and Concrete Research* 40, no. 9 (9, 2010): 1386-1392.

- Lodeiro, G., M. Inés, and P. Sánchez. "Compatibilidad De Geles Cementantes CSH y NASH Estudios En Muestras Reales y En Polvos Sintéticos." (2010).
- Loock, Sé, de Vries Wyk, and Jean-Marc Hénot. "Clinker Formation in Basaltic and Trachybasaltic Lava Flows." *Bulletin of Volcanology* 72, no. 7 (09, 2010): 859-870. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=53076580&lang=es&site=ehost-live>
- López-Olmo, M. G., C. Álvarez-Rua, S. García-Granda, and M. A. G. Aranda. "Structure and Microstructure of Gypsum and its Relevance to Rietveld Quantitative Phase Analyses." *Powder Diffraction* 19, (2004): 240.
- Lou, Wenbin, Baohong Guan, and Zhongbiao Wu. "Calorimetric Study of Ternary Binder of Calcium Aluminate Cement, Portland-Limestone Cement and FGD Gypsum." *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* 101, no. 1 (07, 2010): 119-127. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51625267&lang=es&site=ehost-live>
- Lura, Pietro, Frank Winnefeld, and Stefanie Klemm. "Simultaneous Measurements of Heat of Hydration and Chemical Shrinkage on Hardening Cement Pastes." *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* 101, no. 3 (09, 2010): 925-932. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=53021265&lang=es&site=ehost-live>
- Ma, Xian-Wei, Hu-Xing Chen, and Pei-Ming Wang. "Effect of CuO on the Formation of Clinker Minerals and the Hydration Properties." *Cement & Concrete Research* 40, no. 12 (12, 2010): 1681-1687. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=54366031&lang=es&site=ehost-live>
- Madsen, I. C., N. V. Y. Scarlett, L. M. D. Cranswick, and T. Lwin. "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round

Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 1a to 1h." *Journal of Applied Crystallography* 34, no. 4 (2001): 409-426.

Mahmoud Abdelkader, S., E. Reyes Pozo, and A. Moragues Terrades. "Evolution of Microstructure and Mechanical Behavior of Concretes Utilized in Marine Environments." *Materials & Design* 31, no. 7 (8, 2010): 3412-3418.

Margui, E., C. Fontas, M. Toribio, M. Guillem, M. Hidalgo, and I. Queralt. "Determination of Water-Soluble Hexavalent Chromium in Clinker Samples by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry After Concentration in Activated Layers." *Applied Spectroscopy* 64, no. 5 (2010): 547-551.

Martín-Sedeño, M. Carmen, Antonio J. M. Cuberos, Gómez de la Torre, M.A., G. Álvarez-Pinazo, Luis M. Ordóñez, Milen Gateshki, and Miguel A. G. Aranda. "Aluminum-Rich Belite Sulfoaluminate Cements: Clinkering and Early Age Hydration." *Cement & Concrete Research* 40, no. 3 (03, 2010): 359-369.

<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=47611240&lang=es&site=ehost-live>

Matjie, R. H., Z. Li, C. R. Ward, and D. French. "Chemical Composition of Glass and Crystalline Phases in Coarse Coal Gasification Ash." *Fuel* 87, no. 6 (2008): 857-869

Matschei, Thomas and Fredrik P. Glasser. "Temperature Dependence, 0 to 40 °C, of the Mineralogy of Portland Cement Paste in the Presence of Calcium Carbonate." *Cement and Concrete Research* 40, no. 5 (5, 2010): 763-777.

McCusker, L. B., R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, and P. Scardi. "Rietveld Refinement Guidelines." *Journal of Applied Crystallography* 32, no. 1 (1999): 36-50.

Meller, N., C. Hall, K. Kyritsis, and G. Giritat. "Synthesis of Cement Based CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CASH) Hydroceramics at 200 and 250° C: Ex-Situ and in-Situ Diffraction." *Cement and Concrete Research* 37, no. 6 (2007): 823-833.

- Merlini, M., G. Artioli, C. Meneghini, T. Cerulli, A. Bravo, and F. Cella. "The Early Hydration and the Set of Portland Cements: In Situ X-Ray Powder Diffraction Studies." *Powder Diffraction* 22, (2007): 201.
- Meyer, H. W., J. Neubauer, and S. Malovrh. "New Quality Control with Standardless Clinker Phase Determination using the Rietveld Refinement." *ZKG International* 51, no. 3 (1998): 152.
- Mitchell, L. D., J. C. Margeson, and P. S. Whitfield. "Quantitative Rietveld Analysis of Hydrated Cementitious Systems." *Powder Diffraction* 21, (2006): 111.
- Mohanu, I., N. Vlad, G. Stanciu, and R. Fechet. "Influence of Conditions and Period of Storage for Clinker and Granulated Furnace Slag on Cement Characteristics." *Revista Romana De Materiale-Romanian Journal of Materials* 40, no. 2 (2010): 91-101.
- Moller, H. "Automatic Profile Investigation by the Rietveld Method for Standardless Quantitative Phase Analysis." *ZKG International* 51, no. 1 (1998): 40.
- Mori, K., T. Fukunaga, Y. Shiraishi, K. Iwase, Q. Xu, K. Oishi, K. Yatsuyanagi, M. Yonemura, K. Itoh, and M. Sugiyama. "Structural and Hydration Properties of Amorphous Tricalcium Silicate." *Cement and Concrete Research* 36, no. 11 (2006): 2033-2038.
- Morsli, K., G. Ángeles, S. Stöber, A. J. M. Cuberos, M. Zahir, and M. A. G. Aranda. "Quantitative Phase Analysis of Laboratory-Active Belite Clinkers by Synchrotron Powder Diffraction." *Journal of the American Ceramic Society* 90, no. 10 (2007): 3205-3212.
- Morsli, K., Gómez de la Torre, M.A., M. Zahir, and M. A. G. Aranda. "Mineralogical Phase Analysis of Alkali and Sulfate Bearing Belite Rich Laboratory Clinkers." *Cement and Concrete Research* 37, no. 5 (2007): 639-646.

- Mostafa, Nasser Y., Q. Mohsen, S. A. S. El-Hemaly, S. A. El-Korashy, and P. W. Brown. "High Replacements of Reactive Pozzolan in Blended Cements: Microstructure and Mechanical Properties." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 5 (5, 2010): 386-391.
- Mumme, W.; Cranswick, L. "Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. N. Jb. Miner. Abh. 170 (1996), 171-188.
- Nakano, T., K. Ichitsubo, K. E. N. I. Matsumoto, and M. Ichikawa. "Effect of Cooling Rate of Kiln Clinkers on the Fluidity of Mortar made from the Clinkers." 2007.
- Neubauer, J., H. J. Kuzel, and R. Sieber. "Rietveld Quantitative XRD Analysis of Portland Cement. Part II. Quantification of Synthetic and Technical Portland Cement Clinkers." 1996.
- Neubauer, J., R. Sieber, H. J. Kuzel, and M. Ecker. "Investigations on Introducing Si and mg into Brownmillerite-A Rietveld Refinement." *Cement and Concrete Research* 26, no. 1 (1996): 77-82.
- Nishi, F. and Y. Takeuchi. "Aluminum Oxide (Al₆O₁₈) Rings of Tetrahedra in the Structure of Sodium Calcium Aluminate (Ca_{8.5}NaAl₆O₁₈)." *Acta Crystallogr., Sect. B* no. 4 (1975).
- Nochaiya, Thanongsak and Arnon Chaipanich. "Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Porosity and Microstructure of Cement-Based Materials." *Applied Surface Science* In Press, Corrected Proof.
- Nyquist, R. A. and R. O. Kagel. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* Acad. Press, 1971.

- Orlhac, X., C. Fillet, P. Deniard, A. M. Dulac, and R. Brec. "Determination of the Crystallized Fractions of a Largely Amorphous Multiphase Material by the Rietveld Method." *Journal of Applied Crystallography* 34, no. 2 (2001): 114-118.
- Ortiz A. L., Sánchez-Bajo F., F. Guiberteau, H. XU, and N. P. Padture. "Aplicación Del Método De Rietveld Al Análisis Cuantitativo SiC Sinterizado En Fase Líquida." *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio* 39, no. 3 (2000).
- Pannunzio-Miner Elisa V., C. Villegas Sanzana Mireya del, Carbonio Raúl E. "Análisis cuantitativo de las fases presents en Cemento Portland y clínker por medio de análisis Rietveld de patrones de difracción de rayos X de polvos". *Revista Materia ISSN 1517-7076*. No. 3 (2003): 270-276.
- Paul Stutzman. "Development of an ASTM Standard Test Method on X-Ray Powder Diffractions Analysis of Hidraulic Cements." *PowderDiffraction*.
- Paul, M. "Determinación Cuantitativa De Fases De Clínker De Cemento Mediante El Método Analítico De Rietveld." *Cemento Hormigón* no. 854 (2003): 12.
- Pawley, G. S. "Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans." *Journal of Applied Crystallography* 14, no. 6 (1981): 357-361.
- Pelletier, L., F. Winnefeld, and B. Lothenbach. "The Ternary System Portland Cement-Calcium Sulphoaluminate Clinker-Anhydrite: Hydration Mechanism and Mortar Properties." *Cement & Concrete Composites* 32, no. 7 (2010): 497-507.
- Perraki, T., E. Kontori, S. Tsvilis, and G. Kakali. "The Effect of Zeolite on the Properties and Hydration of Blended Cements." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 2 (2, 2010): 128-133.
- Peterson, V., B. Hunter, A. Ray, and L. P. Aldridge. "Rietveld Refinement of Neutron, Synchrotron and Combined Powder Diffraction Data of Cement Clinker." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74, (2002): 1409-1411.

- Peterson, V. K. "A Rietveld Refinement Investigation of a mg-Stabilized Triclinic Tricalcium Silicate using Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data." *Powder Diffraction* 19, (2004): 356.
- Peterson, V. K., A. S. Ray, and B. A. Hunter. "A Comparative Study of Rietveld Phase Analysis of Cement Clinker using Neutron, Laboratory X-Ray, and Synchrotron Data." *Powder Diffraction* 21, no. 1 (2006): 12-18.
- Pfeifer, C., B. Moeser, and J. Stark. "Microstructural Development during Hydration in Ultra-High Performance Concrete." *Cement Wapno Beton* 15, no. 3 (2010): 123.
- Pino F., A. Suárez, and J. M. Novoa. "VI Congreso De Directores y Técnicos De Fábricas De Cemento." 2004.
- Popovic, S. and B. Grzeta-Plenkovic. "The Doping Method in Quantitative X-Ray Diffraction Phase Analysis." *Journal of Applied Crystallography* 12, no. 2 (1979): 205-208.
- Poulsen, S. L., H. J. Jakobsen, and J. Skibsted. "Incorporation of Phosphorus Guest Ions in the Calcium Silicate Phases of Portland Cement from P-31 MAS NMR Spectroscopy." *Inorganic Chemistry* 49, no. 12 (2010): 5522-5529.
- Pritula, O., Ľ. Smrčok, and B. Baumgartner. "On Reproducibility of Rietveld Analysis of Reference Portland Cement Clinkers." *Powder Diffraction* 18, (2003): 16.
- Pritula, O., Ľ. Smrčok, D. M. Többens, and V. Langer. "X-Ray and Neutron Rietveld Quantitative Phase Analysis of Industrial Portland Cement Clinkers." *Powder Diffraction* 19, (2004): 232.
- Provis, John L., Peter Duxson, and Jannie S. J. Van Deventer. "The Role of Particle Technology in Developing Sustainable Construction Materials." *Advanced Powder Technology* 21, no. 1 (1, 2010): 2-7.

- Puertas, F., I. García-Díaz, M. Palacios, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, and M. Orduña. "Clinkers and Cements obtained from Raw Mix Containing Ceramic Waste as a Raw Material. Characterization, Hydration and Leaching Studies." *Cement & Concrete Composites* 32, no. 3 (03, 2010): 175-186.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=47955321&lang=es&site=ehost-live>
- Qiao, J., Z. Fang, and T. Chai. "LS-SVR-Based Soft Sensor Model for Cement Clinker Calcination Process." IEEE, 2010.
- Riedhammer, M. "Laboratory Automation (in the Cement Industry)." *ZKG International, Edition B* 46, no. 11 (1993): 696-702.
- Rietveld, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures." *Journal of Applied Crystallography* 2, no. 2 (1969): 65-71.
- Rimmelé, Gaëtan and Véronique Barlet-Gouédard. "Accelerated Degradation Method for Cement Under CO₂-Rich Environment: The LIFTCO₂ Procedure (Leaching Induced by Forced Transport in CO₂ Fluids)." *Cement and Concrete Research* 40, no. 8 (8, 2010): 1175-1188.
- Robert W. Gerlach, Bruce R. Kowalski, Herman O. A. Wold, "Partial least-squares path modelling with latent variables", *Analytica Chimica Acta*, Volume 112, Issue 4, 15 December 1979, Pages 417-421.
- Roderick, J. H. "The Rietveld Method" R. A. Young, Eds. IUCr Monographs on Crystallography-5. Oxford University Press (1993).
- Rodríguez de Sensale, Gemma. "Effect of Rice-Husk Ash on Durability of Cementitious Materials." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 9 (10, 2010): 718-725.

- Saghiri, Mohammad Ali, Mehrdad Lotfi, Morteza Daliri Joupari, Mohammad Aeinehchi, and Ali Mohammad Saghiri. "Effects of Storage Temperature on Surface Hardness, Microstructure, and Phase Formation of White Mineral Trioxide Aggregate." *Journal of Endodontics* 36, no. 8 (8, 2010): 1414-1418.
- Sajedi, Fathollah and Hashim Abdul Razak. "Effects of Thermal and Mechanical Activation Methods on Compressive Strength of Ordinary Portland cement–slag Mortar." *Materials & Design* 32, no. 2 (2, 2011): 984-995.
- Sánchez, Florence and Konstantin Sobolev. "Nanotechnology in Concrete – A Review." *Construction and Building Materials* 24, no. 11 (11, 2010): 2060-2071.
- Scarlett, N. V. Y., I. C. Madsen, L. M. D. Cranswick, T. Lwin, E. Groleau, G. Stephenson, M. Aylmore, and N. Agron-Olshina. "Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: Samples 2, 3, 4, Synthetic Bauxite, Natural Granodiorite and Pharmaceuticals." *Journal of Applied Crystallography* 35, no. 4 (2002): 383-400.
- Scarlett, N. V. Y., I. C. Madsen, C. Manias, and D. Retallack. "On-Line X-Ray Diffraction for Quantitative Phase Analysis: Application in the Portland Cement Industry." *Powder Diffraction* 16, (2009): 71.
- Schembri, Matthew, George Peplow, and Josette Camilleri. "Analyses of Heavy Metals in Mineral Trioxide Aggregate and Portland Cement." *Journal of Endodontics* 36, no. 7 (7, 2010): 1210-1215.
- Scrivener, K. L., T. Fullmann, E. Gallucci, G. Walenta, and E. Bermejo. "Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods." *Cement and Concrete Research* 34, no. 9 (2004): 1541-1547.

- Senff, L., D. Hotza, and J. A. Labrincha. "Effect of Red Mud Addition on the Rheological Behaviour and on Hardened State Characteristics of Cement Mortars." *Construction and Building Materials* 25, no. 1 (1, 2011): 163-170.
- Setién, J., D. Hernández, and J. J. González. "Characterization of Ladle Furnace Basic Slag for use as a Construction Material." *Construction and Building Materials* 23, no. 5 (2009): 1788-1794.
- Sezer, G. I., O. Copuroglu, and K. Ramyar. "Microstructure of 2 and 28-Day Cured Portland Limestone Cement Pastes." *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* 17, no. 4 (2010): 289-294.
- Shui, Zhong-he, Rui Zhang, Wei Chen, and Dong-xing Xuan. "Effects of Mineral Admixtures on the Thermal Expansion Properties of Hardened Cement Paste." *Construction and Building Materials* 24, no. 9 (9, 2010): 1761-1767.
- Silva, Flávio de Andrade, Romildo Dias Toledo Filho, Filho, João de Almeida Melo, and De Moraes Rego Fairbairn, Eduardo. "Physical and Mechanical Properties of Durable Sisal fiber–cement Composites." *Construction and Building Materials* 24, no. 5 (5, 2010): 777-785.
- Sisomphon, K., O. Copuroglu, and A. L. A. Fraaij. "Development of Blast Furnace Slag Mixtures Against Frost Salt Attack." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 8 (9, 2010): 630-638.
- Snellings, R., G. Mertens, Ö. Cizer, and J. Elsen. "Early Age Hydration and Pozzolanic Reaction in Natural Zeolite Blended Cements: Reaction Kinetics and Products by in Situ Synchrotron X-Ray Powder Diffraction." *Cement and Concrete Research* 40, no. 12 (12, 2010): 1704-1713.
- Stutzman, P. "Powder Diffraction Analysis of Hydraulic Cements: ASTM Rietveld Round-Robin Results on Precision." *Powder Diffraction* 20, (2005): 97.

- Stutzman, P. and S. Leigh. "Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-Ray Powder Diffraction." *NIST Technical Note 1441*, (2002).
- Suherman, P. M., A. Van Riessen, B. O'Connor, D. Li, D. Bolton, and H. Fairhurst. "Determination of Amorphous Phase Levels in Portland Cement Clinker." *Powder Diffraction* 17, (2002): 178.
- Svinning, K., A. Høskuldsson, and H. Justnes. "Prediction of Potential Compressive Strength of Portland Clinker from its Mineralogy." *Cement and Concrete Composites* 32, no. 4 (04, 2010): 300-311.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=48402422&lang=es&site=ehost-live>
- Szczerba, Jacek. "Chemical Corrosion of Basic Refractories by Cement Kiln Materials." *Ceramics International* 36, no. 6 (08, 2010): 1877-1885.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=51846250&lang=es&site=ehost-live>
- Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Services Ltd, 1997.
- Taylor, J. C., I. Hinczak, and C. E. Matulis. "Rietveld Full-Profile Quantification of Portland Cement Clinker: The Importance of Including a Full Crystallography of the Major Phase Polymorphs." *Powder Diffraction* 15, (2000): 7.
- Taylor, J. C. and C. E. Matulis. "A New Method for Rietveld Clay Analysis. Part I. use of a Universal Measured Standard Profile for Rietveld Quantification of Montmorillonites." *Powder Diffraction* 9, (1991): 119.
- Toby, B. H. "EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS." *Journal of Applied Crystallography* 34, no. 2 (2001): 210-213.

- Toraya, H. "Estimation of Statistical Uncertainties in Quantitative Phase Analysis using the Rietveld Method and the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method." *Journal of Applied Crystallography* 33, no. 6 (2000): 1324-1328.
- Toraya, H. and S. Tsusaka. "Quantitative Phase Analysis using the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method. I. Solution from Knowledge of Chemical Compositions." *Journal of Applied Crystallography* 28, no. 4 (1995): 392-399.
- Ulm, F. J., M. Vandamme, H. M. Jennings, J. Vanzo, M. Bentivegna, K. J. Krakowiak, G. Constantinides, C. P. Bobko, and K. J. Van Vliet. "Does Microstructure Matter for Statistical Nanoindentation Techniques?" *Cement and Concrete Composites* 32, no. 1 (2010): 92-99.
- UNE-EN 197-1:2000: "Cemento. Parte 1. Composición, Especificaciones y Criterios de Conformidad de los Cementos Comunes".
- Vanessa K. Peterson, Abhi S. Ray, and Brett A. Hunter. "Rietveld Phase Quantification of Cement Clinker using Powder Diffraction Data." *Australian Nuclear Science and Technology Organisation* (2007).
- Vejmelková Eva, Milena Pavlíková, Martin Keppert, Zbyněk Keršner, Pavla Rovnaníková, Michal Ondráček, Martin Sedlmajer, and Robert Černý. "High Performance Concrete with Czech Metakaolin: Experimental Analysis of Strength, Toughness and Durability Characteristics." *Construction and Building Materials* 24, no. 8 (8, 2010): 1404-1411.
- Vikan, H., H. Justnes, F. Winnefeld, and R. Figi. "Correlating Cement Characteristics with Rheology of Paste." *Cement and Concrete Research* 37, no. 11 (2007): 1502-1511.
- Walenta, G. and T. Füllmann. "Advances in Quantitative XRD Analysis for Clinker, Cements, and Cementitious Additions." *Powder Diffraction* 19, (2004): 40.

- Wang, Xiao-Yong, Hyeong-Kyu Cho, and Han-Seung Lee. "Prediction of Temperature Distribution in Concrete Incorporating Fly Ash Or Slag using a Hydration Model." *Composites Part B: Engineering* 42, no. 1 (1, 2011): 27-40.
- Wang, Xiao-Yong and Han-Seung Lee. "Modeling the Hydration of Concrete Incorporating Fly Ash Or Slag." *Cement and Concrete Research* 40, no. 7 (7, 2010): 984-996.
- Wieland, E., R. Dähn, M. Vespa, and B. Lothenbach. "Micro-Spectroscopic Investigation of Al and S Speciation in Hardened Cement Paste." *Cement & Concrete Research* 40, no. 6 (06, 2010): 885-891.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=49822940&lang=es&site=ehost-live>
- Wiles, D. B.; Young, R. A. "A new computer program form Rietveld analysys of X-ray powder diffr. Patterns" *J. Appl. Cryst.* 14, (1981). 149-151.
- William Carey, J., Robert Svec, Reid Grigg, Jinsuo Zhang, and Walter Crow. "Experimental Investigation of Wellbore Integrity and CO₂-brine Flow Along the casing-cement Microannulus." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, no. 2 (3, 2010): 272-282.
- Winnefeld, Frank and Stefan Barlag. "Calorimetric and Thermogravimetric Study on the Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of ye'elimite." *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* 101, no. 3 (09, 2010): 949-957.
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=53021266&lang=es&site=ehost-live>
- Winnefeld, Frank and Barbara Lothenbach. "Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cements — Experimental Findings and Thermodynamic Modelling." *Cement and Concrete Research* 40, no. 8 (8, 2010): 1239-1247.

- Wold, S., Geladi, P., Esbensen, K., Ohman, J., 1987, Multiway Principal Components and PLS-Analysis, *Journal of Chemometrics*, 1, 41-56).
- Wold, S., J. Jonsson, M. Sjiistriim, M. Sandberg and S. RSinnar. "DNA and peptide sequences and chemical processes multivariately modelled by principal component analysis and partial least-squares projections to latent structures" Elsevier Science Publishers B.V. *Analytica Chimica Acta* , Volume 277, Issue 2 , 28 May 1993 , Pages 239-253
- Yildirim, Hasan, Tolgallica, and Ozkan Sengul. "Effect of Cement Type on the Resistance of Concrete Against Chloride Penetration." *Construction and Building Materials* In Press, Corrected Proof.
- Zahir, M., M. A. G. Aranda, A. J. M. Cuberos, A. G. Torre, and K. Morsl. "Clínteres Belíticos. Una Propuesta Para Disminuir Las Emisiones De CO2." *CementoHormigón* no. 886 (2006): 32-38.
- Zapata, Aí and Pedro Bosch. "A Combustion Method to Synthesize a Belite Cement Clinker." *Journal of the American Ceramic Society* 93, no. 4 (04, 2010): 987-992. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=48942345&lang=es&site=ehost-live>
- Zevin, L. S. "A Method of Quantitative Phase Analysis without Standards." *Journal of Applied Crystallography* 10, no. 3 (1977): 147-150.
- Zhang, Na, Xiaoming Liu, Henghu Sun, and Longtu Li. "Evaluation of Blends Bauxite-Calcination-Method Red Mud with Other Industrial Wastes as a Cementitious Material: Properties and Hydration Characteristics." *Journal of Hazardous Materials* 185, no. 1 (1/15, 2011): 329-335.
- Zhang, Zuhua, Xiao Yao, and Huajun Zhu. "Potential Application of Geopolymers as Protection Coatings for Marine Concrete: II. Microstructure and Anticorrosion Mechanism." *Applied Clay Science* 49, no. 1-2 (6, 2010): 7-12.