



Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

**TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN
AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO**

**Título: Propuesta de cálculo para minimizar el trióxido de
azufre en la mezcla de materias primas. Empresa Cementos
Cienfuegos S.A.**

Autor: Amado Ramírez Valdivieso.

Tutor/es: M.Sc Luis M. Castellanos Molina.

M.Sc Ernesto Gálvez Suárez.

Colaboradores: Ing. Yanay Fernández Reina.

Cienfuegos, 2016



Pensamiento

Pensamiento.

“En la tierra hace falta personas que trabajen más y critiquen menos, que construyan más y destruyan menos, que prometan menos y resuelvan más, que esperen recibir menos y dar más, que digan mejor AHORA que

MAÑANA.”

Ernesto Guevara



Agradecimientos

Agradecimientos.

Para hacer posible el sueño de graduarme ha sido de vital importancia el apoyo incondicional de muchas personas a las que hoy les transmito mis más sinceros agradecimientos. Especialmente:

- A mi madre, testigo de todo lo que hoy soy y responsable de cuanto he logrado en mi vida. Gracias por quererme, apoyarme y creer en mí tanto como hasta ahora. Hoy quisiera que te sintieras inmensamente orgullosa de mis triunfos. Te quiero con todo mi corazón.
- A mis hermanos porque, a pesar de los momentos difíciles, aprendió a comportarse y ayudarme para poder salir adelante. Gracias por demostrarme que nunca voy a estar solo mientras lo tenga en mi vida.
- A toda mi familia por su cariño y preocupación durante toda mi vida. Gracias por portarse muy especiales conmigo durante esta etapa.
- A mis tutores por sus consejos, ayuda, apoyo, confianza en mí y paciencia para presentar el trabajo con el que hoy tengo la oportunidad de graduarme. De veras, muchas, muchas gracias por todo.
- A mis amigos y compañeros de estudios, pues cuando la ayuda es desmedida y el compañerismo se pone de manifiesto resulta casi imposible dejar de agradecerles. Nunca olvidaré lo que han hecho por mí. Muchas gracias.



Dedicatoria

Dedicatoria.

- A mi papá, pues sé que donde quiera que esté sigue todos mis pasos, celoso de no poder estar a mi lado en este momento. A él dedico todos mis logros y por él intento ser mejor persona cada día
- A mi mamá, el tesoro más valioso que tengo. Merecedora de todo lo que hago en mi vida.
- A mi abuela, que con paciencia y mucho amor me ha acompañado y guiado siempre.



Síntesis

Síntesis.

El cálculo de mezcla a partir del factor de saturación de cal y el módulo de sílice, para determinar la mezcla de las materias primas así como el por ciento de los diferentes óxidos, fundamentalmente el trióxido de azufre utilizando el método convencional, es el empleado actualmente en Cementos Cienfuegos S.A. Este método de cálculo tiene la desventaja de que se parte de valores fijados lo que puede traer ciertas desviaciones en los resultados. Existe un método más eficiente para minimizar el trióxido de azufre en la mezcla de materias primas, utilizando la programación lineal y específicamente el Matlab como herramienta. Por esta razón, en el presente trabajo se pretende implementar un procedimiento de cálculo que minimice la cantidad de trióxido de azufre en la mezcla de materias primas, teniendo en cuenta los parámetros fundamentales que rigen la calidad del clinker. Para ello se analizan las consecuencias del incremento de trióxido de azufre en las canteras de explotación. Se formula un problema de programación lineal que minimice el contenido de trióxido de azufre en la mezcla de las materias primas y finalmente se realiza una comparación entre el procedimiento de mezcla vigente y el procedimiento propuesto para diferentes escenarios.

Palabras Claves: Trióxido de azufre, Cálculo de Mezcla, Programación Lineal.



Abstract

Abstract.

The mixture calculation starting from the factor of saturation of lime and the silica module, to determine the mixture of the raw materials as well as the percent of the different oxides, fundamentally the sulfur trioxide using the conventional method, it is at the moment the employee in Cements Cienfuegos S.A. This calculation method has the disadvantage that it leaves of fixed values that can bring certain deviations in the results. A more efficient method exists to minimize the sulfur trioxide in the mixture of raw materials, using the lineal programming and specifically the Matlab like tool. For this reason, the present work pretends to implement a calculation procedure that minimizes the quantity of sulfur trioxide in the mixture of raw materials, keeping in mind the fundamental parameters that govern the quality of the clinker, analyzing the consequences of the increment of sulfur trioxide in the quarries of exploitation. A problem of lineal programming is formulated that it minimizes the content of sulfur trioxide in the mixture of the raw materials and finally it is carried out a comparison among the procedure of effective mixture and the procedure proposed for different scenarios.



Índice

Índice.

Introducción.....	1
Capítulo 1: Características de las materias primas para la obtención del Clinker de cemento. Módulos principales empleados en la industria del cemento. Programación lineal. Estado del arte.	5
1.1 Breve historia del cemento.	5
1.2 Componentes de las materias primas para obtener el Clinker de cemento.	6
1.2.1 Componente calcáreo.	6
1.2.2 Componente arcilloso.	7
1.2.3 Componentes correctores.	8
1.2.4 Aditivo.	8
1.2.5 Componentes minoritarios presentes en las materias primas.	9
1.3 Consecuencias del incremento de trióxido de azufre en materias primas.	11
1.4 Principio de fabricación del clinker de cemento.	12
1.4.1 Proceso de obtención de clinker por vía húmeda.	13
1.4.2 Proceso de obtención de clinker por vía seca.	13
1.5 Composición mineralógica del clinker.	14
1.6 Módulos principales empleados en la industria del cemento.	16
1.6.1. Factor de Saturación de Cal: FSC.	16

1.6.2 Módulo de sílice: MSi	17
1.6.3 Módulo de alúmina: MAI	17
1.6.4 Relación álcalis (K_2O , Na_2O) y Azufre (SO_3).....	17
1.7 Métodos para el cálculo de la composición de la harina homogeneizada	18
1.7.1 Procedimiento de cálculo basado en el factor de saturación de cal y el módulo de sílice.....	19
1.7.2 Desventajas.....	20
1.8 Técnicas de optimización para la obtención de la harina homogeneizada en la industria del cemento.....	21
Conclusiones parciales.....	22
Capítulo 2: Descripción del proceso de fabricación de clinker. Apuntes sobre la Programación Lineal.....	23
2.1 Yacimientos de materias primas.....	23
2.2 Descripción general del sistema de producción de clinker en Cementos Cienfuegos S.A.....	24
2.2.1 Preparación de las materias primas.....	24
2.2.2 Dosificación o mezcla de las materias primas.....	24
2.2.3 Molienda de materias primas y homogeneización neumática de la harina.....	25
2.2.4 Preparación de la harina para alimentarla al horno.....	26
2.2.5 Formación del clinker.....	27
2.2.6 Preparación de combustibles.....	30

2.3 Apuntes sobre la Programación Lineal (PL)	32
2.4 Formulación del problema de optimización	32
2.5 Métodos de resolución de problemas de programación lineal	34
2.6 Herramientas de solución de problemas de optimización	34
2.6.1 GAMS.....	35
2.6.2 Microsoft Excel	36
2.6.3 LINDO.....	36
2.6.4 WinQSB	37
2.6.5 Matlab.....	37
Conclusiones parciales.....	39
Capítulo 3: Cálculo óptimo de la mezcla de materias primas para la obtención del clinker. Análisis de los resultados.	39
3.1. Descripción del programa simulador de mezcla óptima.	39
3.2 Características de la mezcla que rigen la calidad del clinker.	40
3.3 Formulación del problema de mezcla de materias primas.	42
3.3.1 Datos del problema.....	42
3.3.2 Variables implicadas.	43
3.3.3 Restricciones del problema.....	44
3.4 Definición de la función objetivo.....	48

3.5 Cálculo óptimo de las mezclas de las materias primas para diferentes escenarios. ...	49
3.5.1 Obtención de los datos.....	49
3.5.2 Procesamiento de los datos.....	49
3.5.3 Análisis de los resultados mediante el método óptimo y el convencional.	49
3.5.4 Comparación del resultado entre el método óptimo y el convencional.....	52
3.6 Resultados del cálculo óptimo para el por ciento de la materia prima a mezclar.....	52
3.6.1 Análisis de los resultados.	53
3.7 Comparación del trióxido de azufre mediante el método óptimo y el convencional.	53
3.7.1 Interpretación de los resultados.	54
3.8 Resultados de la prueba y evaluación del cálculo óptimo.....	55
Conclusiones parciales.....	55
Conclusiones:	54
Recomendaciones.....	55
Bibliografía:.....	56
Anexos:.....	59



Introducción

INTRODUCCIÓN

Introducción.

Para fabricar clinker de cemento, se utilizan materias primas de partida las cuales contienen los componentes químicos necesarios para lograr la calidad del mismo. Por lo general, no existe una materia prima única capaz de aportar todos los óxidos fundamentales necesarios para la obtención de clinker, por tanto, la mezcla de diferentes materias primas se hace estrictamente necesaria. En la Fábrica de Cementos Cienfuegos S.A. se explotan cuatro yacimientos que aportan cinco materias primas diferentes: caliza, caliza margosa, marga, zeolita y perdigón. Cada una de estas materias primas contienen los óxidos fundamentales para la producción de clinker (dióxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de hierro III (Fe_2O_3), óxido de calcio (CaO), trióxido de azufre (SO_3), óxido de sodio (Na_2O), óxido de potasio (K_2O)) pero en proporciones diferentes. La mezcla de estas materias primas, se realiza teniendo en cuenta las restricciones de composición final de mezcla que rigen la calidad del clinker. Para eso se ha desarrollado en la fábrica un procedimiento de cálculo para obtener una mezcla que cumpla con dichas restricciones.

Por otro lado, el incremento del trióxido de azufre en las canteras de explotación, es un problema hoy en la producción de clinker porque afecta el desempeño del horno al aumentar las incrustaciones no deseadas en el interior de este. Esto implica hacer paradas de planta más recurrentes que atentan económicamente contra la fábrica.

La solución al incremento del azufre ha sido la introducción del inhibidor de azufre Adi3tek, el cual es mezclado con el combustible del reactor y evita las incrustaciones indeseadas en las paredes del horno. El Adi3tek es un producto que logra hoy mantener la producción de clinker en los rangos deseados pero es un producto importado y de alto valor en el mercado.

El procedimiento de cálculo de mezcla implementado en la actualidad, se basa en prefijar relaciones de los óxidos fundamentales de las materias primas en valores dentro de los

INTRODUCCIÓN

rangos de calidad del clinker. Fijando los valores modulares se determina una proporción de mezcla que no garantiza el menor contenido de azufre en la harina homogenizada. En este estudio, se pretende desarrollar un procedimiento de mezcla de materias primas basado en programación lineal que minimice el contenido de azufre en la harina homogenizada resultante.

Problema científico

El procedimiento de cálculo utilizado actualmente para el mezclado de las diferentes materias primas no se realiza de forma óptima existiendo un potencial de disminución de trióxido de azufre en la composición final de la mezcla.

Hipótesis:

La formulación de un problema de programación lineal para el cálculo de la mezcla de materias primas en la producción de clinker, permitirá mejorar el desempeño del horno minimizando el contenido final de trióxido de azufre en mezcla.

Objetivo general

Implementar un procedimiento de cálculo que minimice la cantidad de trióxido de azufre en la mezcla de materias primas, teniendo en cuenta los parámetros fundamentales que rigen la calidad del clinker.

Objetivos específicos

- Realizar un estudio bibliográfico sobre la tecnología de fabricación de cemento y las diferentes características de la materia prima en términos de composición química.

INTRODUCCIÓN

- Identificar los módulos de composición establecidos para la mezcla de las materias primas así como la composición de los óxidos fundamentales que rigen la calidad del clinker.
- Analizar las consecuencias del incremento de trióxido de azufre en las canteras de explotación.
- Formular un problema de programación lineal que minimice el contenido de trióxido de azufre en la mezcla de las materias primas.
- Realizar una comparación entre el procedimiento de mezcla vigente y el procedimiento propuesto para diferentes escenarios.

Beneficios esperados

La contribución de este estudio, es una formulación de programación lineal que determina el contenido mínimo de azufre en la mezcla de las materias primas teniendo en cuenta (i) restricciones modulares y (ii) de composición de la harina homogenizada utilizada para producir clinker. De esta forma se podrán explotar canteras de materias primas con mayor concentración de azufre garantizando que el contenido de azufre en la mezcla (harina homogenizada) de materias primas sea el mínimo posible. Finalmente, se espera desarrollar un software de fácil interacción con el usuario que pueda ser utilizado como herramienta de cálculo para determinar de forma óptima la mezcla de las materias primas implicadas.

Límites del alcance de la investigación

Obtener una formulación de programación lineal para realizar el cálculo de mezcla es un gran aporte a la industria de cementos caso de estudio. Sin embargo, en la investigación realizada, solo se demuestra sus beneficios utilizando una función objetivo que minimiza la concentración de trióxido de azufre en harina homogenizada. En futuras investigación se

INTRODUCCIÓN

podiera trabajar en funciones de costo que minimicen el costo de la mezcla e incluso, una combinación de costo y composición de trióxido de azufre en mezcla.

Estructura de la tesis

Capítulo 1: Características de las materias primas para la obtención del clinker de cemento. Módulos principales empleados en la industria del cemento. Programación lineal. Estado del arte.

Capítulo 2: Descripción del proceso de fabricación de clinker. Apuntes sobre la Programación Lineal.

Capítulo 3: Cálculo óptimo de la mezcla de materias primas para la obtención del clinker. Análisis de los resultados.



Capítulo 1

CAPÍTULO 1

Capítulo 1: Características de las materias primas para la obtención del Clinker de cemento. Módulos principales empleados en la industria del cemento. Programación lineal. Estado del arte.

1.1 Breve historia del cemento.

A principios de siglo XIX las investigaciones del ingeniero francés J.L Vicat y el constructor inglés J Aspdin conducen al descubrimiento de un cemento mejorado al que se llamó “Cemento Portland” porque se asemejaba a una piedra gris muy oscura que se encuentra en la isla de Portland, Inglaterra.

El prototipo del cemento moderno fue obtenido en 1845 por Isaac Johnson quien quemó una mezcla de arcilla y caliza hasta lograr la formación de clinker con lo cual se produjo la reacción necesaria para la formación de un compuesto fuertemente cementoso.

La norma cubana (*Normalización, 2007*) define el cemento como un material pulverizado, que con la adición de una cantidad apropiada de agua forma una pasta más o menos fluida, capaz de endurecerse, tanto bajo el agua como al aire.

El cemento, constituye el elemento básico para el desarrollo de las construcciones en un país, según ha ido evolucionando el país también se ha aumentado la demanda de cemento. Es una producción industrial que en Cuba comenzó a desarrollarse a principios del siglo XX y en todo momento mostró un incremento, tanto su producción como su consumo, así como a medida que aumentaba la producción disminuían las importaciones y aumentaban las exportaciones (*Cemento, 2013*).

CAPÍTULO 1

1.2 Componentes de las materias primas para obtener el Clinker de cemento.

Para fabricar clinker de cemento pueden utilizarse tanto minerales de origen natural como productos industriales. Como materiales de partida sirven sustancias minerales, que contienen los componentes principales del cemento cal (óxido de calcio, CaO), sílice (dióxido de silicio, SiO_2), alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3) y óxidos de hierro. Estos componentes raramente se encuentran en las proporciones deseadas, en una sola sustancia. Por tanto, la mayoría de las veces se debe mezclar un componente calcáreo con un componente arcilloso. Estos son la caliza y la marga (*Duda, 1977*).

1.2.1 Componente calcáreo.

Caliza: La caliza, principal fuente de carbonato cálcico (CaCO_3), es una roca muy abundante en la naturaleza. Además, para fabricar cemento puede emplearse la caliza presente en cualquier formación geológica. Generalmente las propiedades de cada caliza dependen de la edad geológica del yacimiento. Los yacimientos más antiguos suelen tener rocas de mayor dureza y con menos contenido arcilloso. Usualmente la caliza contiene otros materiales pertenecientes a sustancias arcillosas o a minerales de hierro que influyen en su color como se muestra en la figura 1.1.



Figura 1.1 Caliza (Fuente: (Travieso, 2015))

CAPÍTULO 1

Caliza Margosa: Geológicamente es muy parecida a la caliza, es aportadora en lo fundamental de calcio y de óxido de aluminio, su dureza es menor que la de la caliza, mientras mayor sea su concentración en arcilla menos dura se presenta como se muestra en la figura 1.2 (*Jiménez, 2008*).



Figura 1.2 Caliza margosa (Fuente: (*Travieso, 2015*))

1.2.2 Componente arcilloso.

Marga: A las calizas que van acompañadas de dióxido de silicio y de productos arcillosos, así como de óxidos de hierro se les llama margas. Geológicamente, son rocas sedimentarias originadas por la deposición simultánea de carbonato de calcio y de material arcilloso. La dureza de la marga es menor que la de la caliza. Su color depende del material arcilloso que contiene y varía desde el amarillo hasta el gris oscuro. Las margas son un excelente material para la fabricación de cemento, puesto que contienen el material calcáreo y arcilloso en estado homogeneizado como se muestra en la figura 1.3 (*Travieso, 2015*).



Figura 1.3 Marga (Fuente: (*Travieso, 2015*))

CAPÍTULO 1

1.2.3 Componentes correctores.

Los componentes correctores se añaden en los casos en que las materias primas no contienen en cantidad suficiente uno de los elementos químicamente necesarios en la harina homogeneizada. Así, se aplica, por ejemplo, arena como material adicional o arcillas para elevar el contenido en dióxido de silicio. Si carecen de los suficientes óxidos de hierro se utilizan como correctores minerales de hierro.

En la fábrica de cementos de Cienfuegos, específicamente, el corrector utilizado es el mineral de hierro o perdigón. Además, se utiliza un aditivo llamado tobas con cierto grado de zeolitización o zeolita con el objetivo de elevar el contenido de álcalis (óxido de sodio y óxido de potasio) en la mezcla de materias primas.

Mineral de hierro o perdigón: Físicamente es una arcilla de color rojizo, con concreciones de mineral de limonita masiva (perdigones), material rico en óxido de hierro III (Fe_2O_3), se usa solo para corregir el déficit de Fe_2O_3 en la mezcla de calizas y marga como se muestra en la figura 1.4.



Figura 1.4 Perdigón (Fuente: (Travieso, 2015))

1.2.4 Aditivo.

Zeolita: Las tobas son productos de las erupciones volcánicas incluyendo las cenizas, así como fragmentos de las rocas volcánicas alteradas y lanzadas por la fuerza de la erupción

CAPÍTULO 1

fuera del flujo de la lava. Se usa para corregir el déficit de álcalis en la mezcla de calizas y margas como se muestra en la figura 1.5 (*García, 2010*).



Figura 1.5 Zeolita (Fuente: (*Travieso, 2015*))

1.2.5 Componentes minoritarios presentes en las materias primas.

Las materias primas anteriormente explicadas, además de contener los cuatro óxidos fundamentales también contienen otros componentes minoritarios que están presentes en el orden del 2 al 7 %. Estos componentes están presentes también en los combustibles.

Cloruros: El contenido en cloruros de las materias primas suele ser bajo, aunque, a veces, excede del 0,30 %. El carbón, en general, contiene entre 0,01 y 0,15 % en peso, aunque en combustibles ricos en cenizas puede llegar a 0,40 %. Los cloruros liberados durante el calentamiento de la harina homogeneizada y la combustión reaccionan con los álcalis, o bien en la carga de material, o en los gases del horno después de la vaporización, dando lugar a cloruros alcalinos. Estos condensan sobre el material en zonas más frías (por debajo de 1173 K), particularmente, a la entrada del horno y en el pre calentador o intercambiador. El circuito interno de cloruros es grande y su acumulación crea serias perturbaciones en el proceso. Por esta razón, los hornos de vía seca y, en particular, los que disponen de pre calentador en suspensión, exigen combustibles y materias primas con un contenido en cloruros muy limitado (*Rodríguez, 2011*).

Fluoruros: El contenido en fluoruros de las materias primas habituales para el cemento está situado entre los límites del 0,03 % al 0,08 %. El contenido en fluoruros de los crudos

CAPÍTULO 1

oscila entre 0,02 y 0,07 %; los carbones contienen hasta 0,02 % y el fuel-oil hasta 0,002 %, siempre en peso. Participan en los procesos cíclicos del horno de cemento de la misma manera, aproximadamente, que los demás constituyentes volátiles. Por los estudios citados, del 88 al 98 % de los fluoruros introducidos en el horno descargan con el clinker, proporción tan alta que hace que el circuito interno correspondiente no dé lugar a acumulaciones perturbadoras ni otros desórdenes operacionales. El resto del flúor descarga en el polvo del electrofiltro, sin llegar a producirse la emisión de compuestos de flúor con los gases del horno.

Álcalis (óxidos de sodio y potasio): Se encuentran presentes principalmente en los minerales de la arcilla, zeolita y perdigón, y en menor cantidad en los minerales calcáreos. A las altas temperaturas de la zona de sinterización en el horno rotatorio (> 1623 K) se descomponen los minerales alcalinos y los álcalis se subliman en forma de óxidos (K_2O) y (Na_2O), aunque con más intensidad el potásico que el sódico, dando lugar a un ciclo cerrado de álcalis (*Santamaria, 2012*).

Azufre: En las materias primas se encuentra como sulfatos, generalmente alcalinotérreos, y como sulfuros, su contenido en las mismas depende del tipo de yacimiento que se explote. Los combustibles que se obtienen del petróleo, pueden variar su por ciento de azufre. Durante la combustión se forma el trióxido de azufre (SO_3) el cual reacciona, en primer lugar, con los álcalis vaporizados, pero también con los álcalis que aún están presentes en forma sólida en la carga del material. Como resultado de estas reacciones se forman sulfatos alcalinos. De los estudios llevados a cabo por (*Sprung, 1964*) y (*Ritzmann, 1971*) el trióxido de azufre, si no hay suficientes álcalis para combinar con él, combinará además en forma de sulfato cálcico ($CaSO_4$), y en presencia de oxígeno, en primer lugar, con el óxido de calcio formado en la calcinación y, posteriormente, con el carbonato cálcico ($CaCO_3$) de la harina homogeneizada. Un exceso de (SO_3) en el sistema provoca su adhesión con gran facilidad al revestimiento refractario del horno rotatorio, formando costras o anillos dentro del mismo. Esto ocasiona costos adicionales a la producción y

CAPÍTULO 1

puede provocar la parada definitiva del equipo, por lo que es un elemento a controlar en la fabricación de clinker.

1.3 Consecuencias del incremento de trióxido de azufre en materias primas.

Con el cursar del tiempo, aquellas canteras de materias primas de mejor calidad para la obtención de clinker, se han ido agotando. En la figura 1.6 se evidencia la cantidad de trióxido de azufre (SO_3) para los frentes de cantera de caliza en explotación.

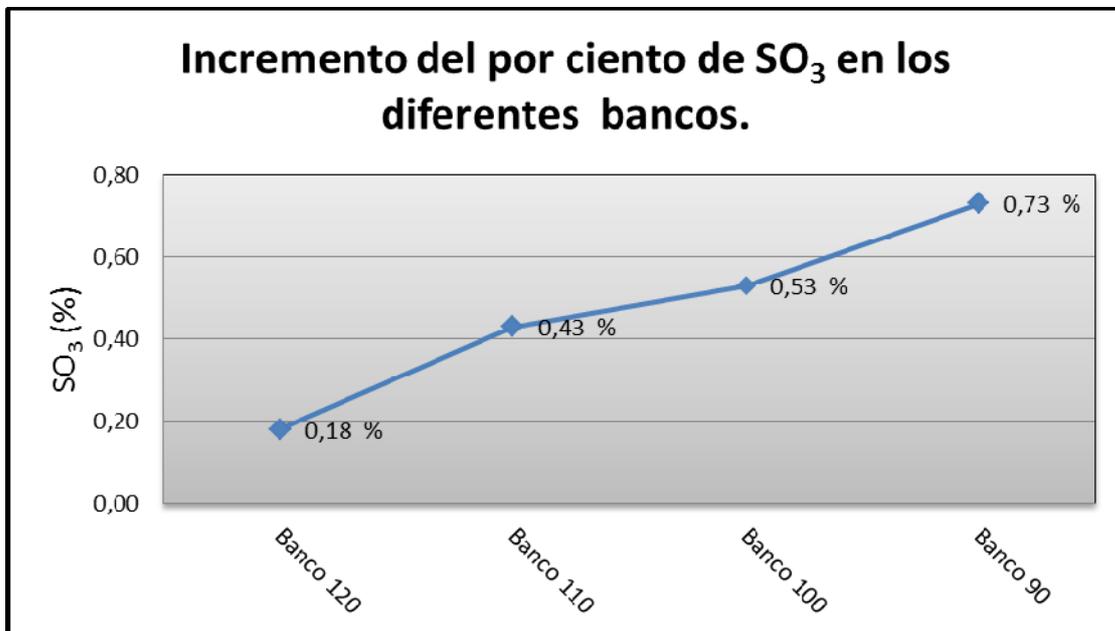


Figura 1.6: Incremento en el contenido de SO_3 en los diferentes bancos(Reina, 2015).

Hoy en día se explotan canteras con mayor cantidad de trióxido de azufre que en años anteriores. Este incremento afecta el desempeño de la industria ya que un exceso del SO_3 permite la formación de anillos de azufre dentro del horno rotatorio en la zona próxima a la alimentación, que generalmente termina con la parada del equipo para eliminarlo de forma mecánica. Esto trae como consecuencia considerables pérdidas económicas y daños dentro

CAPÍTULO 1

del propio horno. La recurrencia de paradas del horno implica cambios muy grandes de temperatura en el revestimiento refractario lo cual puede producir daños. Por otro lado, con la eliminación mecánica de incrustaciones, se debilitan las paredes al maltratarse los ladrillos refractarios.

Una solución al incremento del azufre en el proceso ha sido el uso del inhibidor de azufre Adi3tek en el combustible. Un estudio técnico económico sobre el uso de este inhibidor, se realizó en (*Reina, 2015*) demostrándose sus beneficios en la Fábrica de Cementos S.A de Cienfuegos a pesar de su alto costo en el mercado internacional. Sin embargo, para lograr su uso continuo en el proceso, se requiere una inversión y cambio tecnológico considerable. Es importante destacar que la cantidad de Adi3tek a dosificar depende de la cantidad de trióxido de azufre en la harina homogenizada por lo tanto, minimizar el contenido de azufre de forma óptima en la mezcla de materias primas cumpliendo con los módulos de composición que rigen la calidad del clinker, permitirá utilizar la menor cantidad posible de Adi3tek, lo que disminuye de forma directa el costo de fabricación de Clinker.

1.4 Principio de fabricación del clinker de cemento.

El clinker de cemento se obtiene a partir de la calcinación y sinterización de una mezcla homogénea de materias primas: fundamentalmente caliza y arcilla.

Las materias primas a dosificar se trituran y se mezclan para formar una harina (en caso de vía húmeda) o material pulverulento (en caso de vía seca), donde se desarrollan los procesos físicos y químicos que dan lugar a la formación del clinker.

La fabricación de clinker se puede resumir en las dos operaciones siguientes según (*Gómez, 1981*).

- Preparación y molienda de las materias primas.
- Calcinación.

CAPÍTULO 1

1.4.1 Proceso de obtención de clinker por vía húmeda.

La elaboración del clinker comienza en los yacimientos con la extracción de la materia prima.

La materia prima arrancada por medio de explosivos se recoge con palas mecánicas o se extrae directamente mediante excavadoras, luego se transporta en camiones hasta los molinos primarios que son los encargados de triturarla o machacarla. De aquí pasa a la nave de materia prima, donde un carro distribuidor la clasifica de acuerdo con el tipo de material de que se trate, ya sea caliza, arcilla, etcétera.

Posteriormente una grúa viajera dosifica adecuadamente el material que va a los molinos secundarios o de bolas, donde se le añade el agua necesaria para formar la pasta (*Barbudo, 2014*).

La pasta es llevada hasta los tanques y allí se homogeneiza mecánica y neumáticamente. La conexión de estos tanques entre sí, permite mezclar pastas de composiciones distintas en las proporciones establecidas, según los resultados de los análisis químicos. Mediante este método se logra un grado de homogeneización muy bueno. Sin embargo, tiene un grave inconveniente: el elevado costo energético que supone la posterior eliminación del agua.

Desde estos tanques o silos de homogeneización se alimenta al horno. Ya en el equipo esta pasta se funde parcialmente y da lugar a la formación del clinker, el cual es almacenado. Este clinker se utiliza posteriormente para hacer el cemento (*Canales, 2004*)

1.4.2 Proceso de obtención de clinker por vía seca.

Este proceso se utiliza cuando las materias primas por su naturaleza son pobres en agua. Se trata de secarlas completamente para obtener polvo y no una pasta como en el procedimiento anterior.

CAPÍTULO 1

Como en el caso de la vía húmeda, el proceso comienza en las canteras con la extracción de la materia prima. La cual se tritura en los molinos primarios; después de dosificarse debidamente pasa al molino de bolas, donde se efectúa una segunda molienda con secado simultáneo, aprovechando los gases calientes provenientes del horno.

El polvo o harina obtenida pasa a los silos de almacenamiento, donde sufre un proceso de homogeneización. Este proceso se efectúa fundamentalmente por medios neumáticos, con el cual se ha logrado una homogeneidad en la mezcla similar a la que se alcanza por vía húmeda, este hecho unido a la correspondiente disminución del consumo de calor ha contribuido a que este último proceso tenga creciente preferencia en las fábricas de cemento.

La harina homogeneizada entra al horno a través del intercambiador de calor, que eleva la temperatura del material hasta aproximadamente 1173 K. Después, en el interior del horno se calcina hasta la formación del clinker. El proceso de cocción exige una atmósfera oxidante dentro del equipo, ya que en caso contrario se obtiene un Clinker de menor calidad (*Morales, 2004*).

1.5 Composición mineralógica del clinker.

El clinker es la transformación físico-química de las mezclas por la acción del calor, donde se combinan los materiales que la componen, y se forman óxidos que comprenden de 95 a 96 % del total de los óxidos formados, que son: óxido de calcio (CaO), dióxido de silicio (SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de hierro III (Fe₂O₃).

Las reacciones de clinkerización se producen, esencialmente, entre los cuatro elementos principales, los mencionados anteriormente, para formar los componentes mineralógicos del clinker (*Canales, 2008*).

CAPÍTULO 1

El silicato tricálcico, C_3S , $SiO_2 \cdot 3CaO$, (Alita): Es el producto más importante del clinker ya que aporta la mayor resistencia en el cemento, responsable del desarrollo de la resistencia inicial, a mayor cantidad de C_3S , más difícil de quemar es el clinker.

El silicato dicálcico, C_2S , $SiO_2 \cdot 2CaO$, (Belita): Aporta también buena resistencia mecánica a mayores edades, aunque no tan alta como el C_3S .

El aluminato tricálcico, C_3A , $Al_2O_3 \cdot 3CaO$: Produce en el cemento como producto final rápidos fraguados, resistencia mecánica y mucho calor de hidratación.

El ferroaluminato tetracálcico, C_4AF , $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4CaO$ (Celita): Permite que la materia prima, principalmente el óxido de calcio que no ha reaccionado se disuelva y pueda hacerlo con mayor facilidad (*Johansen, 2010*).

Según el componente predominante, el clinker como se observa en la figura 1.6 puede ser:

- Alítico: Cuando tiene un contenido de C_3S alto.
- Belítico: Cuando tiene un contenido de C_2S alto.
- Celítico: Cuando tiene un contenido de C_4AF alto.



Figura 1.7: Clinker de cemento (Fuente: (Portal, 2014)).

CAPÍTULO 1

1.6 Módulos principales empleados en la industria del cemento.

Durante largo tiempo, el cemento se fabricó a partir de la experiencia adquirida sobre la marcha de la producción. Comparando los análisis químicos del cemento se descubrió que existen determinadas relaciones numéricas entre los componentes químicos más importantes del cemento. Estas relaciones son los módulos empleados en la industria del cemento, los cuales garantizan la calidad del clinker.

1.6.1. Factor de Saturación de Cal: FSC.

Se utiliza como parámetro de control de la calidad del clinker y de la composición de la mezcla cruda o harina de alimentación. Permite una evaluación de la composición química del material, ya que toma en cuenta la relación entre los componentes en la mezcla utilizada con respecto a la mezcla teórica ideal.

La saturación de la cal en el clinker ocurre cuando toda la sílice se encuentra combinada como silicato tricálcico (C_3S), se han combinado todo el óxido férrico y la alúmina como ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) y el exceso de alúmina se ha combinado como aluminato tricálcico (C_3A). En la realidad, de acuerdo a las condiciones de reacción, parte de la sílice está combinada como C_2S .

Diferentes autores han desarrollado fórmulas para calcular el factor de saturación de cal pero la más utilizada ha sido la desarrollada por Lea y Parker.

Un factor de saturación de cal alto, implica el contar con una buena relación entre los componentes de la mezcla cruda que va a permitir la obtención de un clinker de elevado contenido de C_3S , y por lo tanto un cemento de altas resistencias.

CAPÍTULO 1

Por otro lado, puede implicar un alto consumo de combustible para lograr la clinkerización, y riesgos de obtener un exceso de cal libre relativamente elevado. (*Cementos/Módulo saturación en Cal, 2003*).

1.6.2 Módulo de sílice: MSi.

La mezcla cruda requiere de la adición de materiales correctores o fundentes, que permiten que la reacción de clinkerización ocurra a temperaturas menores. Estos minerales, como las arcillas, bauxita, mineral de hierro y laminillo de hierro, aportan alúmina y óxido de hierro.

Si el MSi es muy bajo se presenta una cocción fácil, exceso de fase líquida que ataca el revestimiento refractario, se produce un clinker duro, horno inestable; mientras que si el MSi es muy elevado se produce una cocción difícil, existencia de poca fase líquida y clinker muy fino, horno inestable (*Cementos/Módulo saturación en Cal, 2003*).

1.6.3 Módulo de alúmina: MAI.

La relación entre la alúmina y el óxido de hierro influyen significativamente en las características de la fase líquida del clinker (composición, cantidad, viscosidad).

Si el MA es muy bajo fase líquida fluida la cual penetra con gran facilidad en el ladrillo refractario; por otra parte si MA es mayor que lo establecido la fase líquida es más viscosa y el clinker obtenido es más grueso (*Cementos/Módulo saturación en Cal, 2003*).

1.6.4 Relación álcalis (K_2O , Na_2O) y Azufre (SO_3).

Aunque presentes en pequeñas proporciones (entre 0 y 1.5%) los álcalis y el sulfato influyen en las características resistentes de un clinker. Dependiendo del contenido de SO_3 , los álcalis están parcialmente incorporados a los cuatro minerales de clinker y parcialmente presentes como sulfatos solubles de álcalis y calcio. Estos últimos tienen influencia en el desarrollo de la resistencia.

CAPÍTULO 1

Los álcalis influyen negativamente en un aspecto de la durabilidad del hormigón, que se conoce como la relación álcalis-agregado. Esta se produce cuando reaccionan con determinados minerales y compuestos contenidos en las rocas (áridos susceptibles o reactivos).

Por otro lado, durante la operación del sistema del horno, se produce la volatilización de los álcalis y del azufre en las partes más calientes del mismo, que se combinan para formar compuestos que se integran al clinker. Si existe un exceso de azufre en fase gaseosa, el mismo es arrastrado por los gases del horno y retornado al sistema. De esta manera, se produce una recirculación que lleva a la acumulación de azufre en el interior del mismo. Este azufre se combina con el óxido de calcio para formar sulfato de calcio, que en parte sale con el clinker, pero que también puede causar incrustaciones en las paredes de los precalentadores o formación de anillos en el horno. Esta relación es muy importante en el proceso de fabricación de clinker de cemento ya que define la cantidad de álcalis que se está combinando con el azufre. (*Cementos/Módulo saturación en Cal, 2003*)

1.7 Métodos para el cálculo de la composición de la harina homogeneizada.

El cálculo de la composición de la harina homogeneizada tiene por objeto determinar las relaciones de las cantidades de materias primas que hay que aportar para obtener el clinker que se va a cocer con la composición química y mineralógica deseada. Para ello existen diferentes métodos de cálculos según (*Duda, 1977*) desde los más sencillos hasta los más complejos. Dentro de los que se destacan los siguientes:

- **Método del cálculo cruzado:** Es el método más sencillo de obtener la solución a los problemas de mezclas. Mediante este método se determina la proporción en que han de estar dos materias primas componentes. Basta con fijar el contenido deseado en óxido de calcio para derivar, mediante su fórmula correspondiente, la proporción de los dos componentes.

CAPÍTULO 1

- **Cálculo según el módulo hidráulico:** Este método es aplicable a dos materias componentes con un módulo hidráulico elegido para el clinker. Según este método de cálculo se acepta que x partes de la primera materia prima corresponden a una parte de la segunda. Con este supuesto se pueden calcular las materias primas componentes individualmente con sus respectivas fórmulas.
- **Cálculo a partir del factor de saturación de cal:** La saturación total por el óxido de calcio en el clinker ocurre cuando todo el dióxido de silicio está combinado en forma de C_3S ; se han combinado todo el óxido de hierro III y la cantidad de óxido de aluminio que le corresponda en forma de C_4AF y el exceso de óxido de aluminio como C_3A .
- **Cálculo con el factor de saturación de cal y el módulo de sílice:** Este método es aplicable a tres materias componentes. Partiendo del supuesto de fijar los valores del factor de saturación de cal y del módulo de sílice deseados en la harina homogeneizada, y aplicando sus ecuaciones características se puede obtener la proporción de los tres componentes a mezclar.

Este último método ha sido aplicado por varios especialistas a nivel mundial como (*Luque, 2001*) y en el caso particular de la fábrica de Cementos de Cienfuegos por (*Quiñones, 2014*). Es el método empleado actualmente en Cementos Cienfuegos S.A.

1.7.1 Procedimiento de cálculo basado en el factor de saturación de cal y el módulo de sílice.

A continuación se enumeran las etapas de cálculo de dicho método:

1. Se fijan los valores del factor de saturación de cal y del módulo de sílice deseados para realizar el cálculo, dejando libre el módulo de alúmina.
2. Se toma una corrida de datos obtenidos en análisis de laboratorio para los cuatro óxidos fundamentales contenidos en la caliza, caliza margosa, marga, zeolita y perdigón y se incluyen además el trióxido de azufre y los óxidos de sodio y potasio.

CAPÍTULO 1

3. Se calculan la caliza y la marga de proceso en función del aluminio, luego de fijar los valores deseados de óxido de aluminio para la caliza y la marga.
4. Se calculan individualmente los óxidos para las mezclas de caliza con caliza margosa y marga con zeolita en las materias primas.
5. Se emplean las ecuaciones del factor de saturación de cal y el módulo de sílice para la realización de los cálculos, además de la ecuación para las partes de cada materia prima a mezclar.
6. Se introducen en las fórmulas mencionadas anteriormente, las expresiones que anteceden para el cálculo de los óxidos individualmente, se originan tres ecuaciones con tres incógnitas x,y,z que se pueden resolver mediante transformaciones matemáticas.
7. Se llevan las partes a mezclar obtenidas para x,y,z a por ciento a mezclar.

Con el objetivo de poder determinar el uso de ADI3TEK en el combustible, en (*Reina, 2015*) se incluye la relación álcalis-azufre en el procedimiento de cálculo y de esta forma se establece un límite de trióxido de azufre en la mezcla de materias primas por encima del cual se debe añadir adite3k al combustible del horno.

1.7.2 Desventajas.

Para realizar el cálculo de mezcla en la fábrica de Cementos Cienfuegos S.A., se parte de valores fijados para el factor de saturación de cal y el módulo de sílice. También son fijados los valores del por ciento de óxido de aluminio en las premezclas de caliza con caliza margosa y marga con zeolita. Al fijar valores en las relaciones modulares, se elimina la posibilidad de encontrar una mezcla que además de cumplir con las restricciones modulares y de composición final, minimice una función objetivo de interés para la fábrica. En el siguiente apartado se evidencian referencias que utilizan técnicas de optimización para el mezclado de las materias primas involucradas.

CAPÍTULO 1

1.8 Técnicas de optimización para la obtención de la harina homogeneizada en la industria del cemento.

Una forma más avanzada de realizar el cálculo de mezclas sujeto a restricciones lineales es utilizando la programación lineal (*Taha, 2004*). El desarrollo de la programación lineal ha sido clasificado como uno de los avances científicos más importantes de mediados del siglo xx. En la actualidad es una herramienta de uso normal que ha ahorrado miles o millones de dólares a muchas compañías o negocios. (*Hillier & Lieberman, 2011*) La programación lineal utiliza un modelo matemático para describir el problema. El adjetivo lineal significa que todas las funciones matemáticas del modelo deben ser funciones lineales. Por lo tanto, la programación lineal involucra la planeación de actividades para obtener un resultado óptimo; esto es, el resultado que mejor alcance la meta especificada de acuerdo con el modelo matemático entre todas las alternativas factibles. (*Hillier & Lieberman, 2011*). La técnica se aplica en una amplia variedad de casos, en los campos de agricultura, industria, transporte, economía, salud, ciencias sociales y de la conducta, y militar. También produce algoritmos eficientes de cómputo para problemas con miles de restricciones y variables. En realidad, debido a su tremenda eficiencia de cálculo, la programación lineal forma la columna vertebral de los algoritmos de solución para otros modelos de investigación de operaciones, como las programaciones entera, estocástica y no lineal (*Taha, 2004*).

En la industria cementera, existen diversos procedimientos para establecer las proporciones de las diferentes materias primas implicadas. Todos los procedimientos tienen el objetivo final de lograr las relaciones de los óxidos principales (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) que rigen la calidad del clinker. En (*Li, Yu, & Yuan, 2012*), se detalla un procedimiento de optimización no lineal que logra una razón de mezcla óptima que garantiza la calidad del clinker en un proceso donde se utiliza un sistema de medición en tiempo real y continuo. En este caso se tienen en cuenta no solo las composiciones químicas de las materias primas,

CAPÍTULO 1

sino las fluctuaciones del flujo de alimentación y las restricciones de producción. *En (Tsamatsoulis, 2014)*, se optimizan los lazos de control del sistema de mezclado pero la selección de las razones de mezclado se basa solamente en el factor de saturación de cal, el módulo de silicio y el módulo de aluminio. De forma similar, en *(Tsamatsoulis, 2012)* se desarrollan técnicas de mejoras en el control del proceso de mezclado en régimen continuo.

En *(Arnold & Castillo, 1999; Brannlund, Sjelygren, & Bubenko, 1988; Chattopadhyay, 1999)*, se usan métodos algebraicos, métodos cuadrados, métodos de la red neural, métodos de programa lineales, y los métodos empíricos a la computadora que obtienen las proporciones del ingrediente óptimas en el cemento material crudo que mezcla el proceso. En *(Arnold, Castillo, & Sarabia, 1999; Cook, 1977; Charnes & Cooper, 1962)*, se introducen nuevo material crudo original e instrumentos mezclando el proceso.

Conclusiones parciales.

1. El proceso de producción de clinker de cemento por vía seca, se utiliza en los últimos avances tecnológicos en el mundo, lo que se traduce en un marcado ahorro de portadores energéticos.
2. Los módulos principales empleados en la industria del cemento son: el factor de saturación de cal, el módulo de sílice y el módulo de alúmina. Existe además la relación álcalis-azufre, la cual es muy importante pues determina la combinación de los álcalis con el azufre dentro del horno.
3. El incremento en el por ciento de trióxido de azufre en las canteras que se explotan actualmente trae como consecuencia la formación de anillos de azufre dentro del horno rotatorio en la zona próxima a la alimentación, que generalmente termina con la parada del equipo para eliminarlo de forma mecánica, lo que ocasiona considerables pérdidas económicas y daños dentro del propio horno.
4. El procedimiento actualmente utilizado en la Fábrica de Cementos para el cálculo de la mezcla de materias primas se basa en los módulos principales, pero no se realiza de forma óptima. Un método más eficiente para el cálculo de mezcla de las materias primas es a

CAPÍTULO 1

través del uso de la programación lineal que permita encontrar una composición de la mezcla de forma óptima que minimice una función objetivo de interés para la fábrica.



Capítulo 2

CAPÍTULO 2

Capítulo 2: Descripción del proceso de fabricación de clinker. Apuntes sobre la Programación Lineal.

2.1 Yacimientos de materias primas.

La Fábrica de Cementos Cienfuegos S.A., perteneciente al Ministerio de la Construcción se encuentra ubicada en el municipio de Cienfuegos cerca de los asentamientos, Guaos, Pepito Tey y las instalaciones del Jardín Botánico. La misma depende para su producción de diferentes yacimientos de materias primas como son:

Yacimiento de caliza "Loma Cantabria": Se encuentra al Este de la fábrica, a una distancia aproximada de 2,0 km. Está constituido por calizas y calizas margosas, este mineral aporta CaO a la mezcla. Este yacimiento posee una reserva de 226 610 millones de kilogramos y es extraído mediante el método de perforación y voladura, transportado mediante camiones hasta la instalación de trituración y secado y trasladado hasta la fábrica por esteras transportadoras (*Reina, 2015*).

Yacimiento "Las Pailas": Se encuentra al Noroeste de la fábrica, a una distancia de aproximadamente 1,00 km. Está constituido esencialmente por margas. El yacimiento posee una reserva de 55 070 millones de kilogramos estudiados. Este material es extraído directamente del frente recibiendo un tratamiento similar a la caliza (*Reina, 2015*).

Yacimiento "Carolina": Se encuentra en el municipio Cienfuegos. Está constituido por tobas zeolitizadas, se utiliza como aditivo en la producción de cemento mezclado y en la producción mezclándolo con las margas en cierto grado para la corrección del aluminio y el dióxido de silicio. El yacimiento posee una reserva de 141 680 millones de kilogramos estudiados y el material se traslada por camiones hasta la fábrica (*Reina, 2015*).

CAPÍTULO 2

Yacimiento "Palanquete": Se encuentra en el municipio Rodas, está formado por arcillas limoníticas con perdigones de hierro. Posee una reserva de 19 820 millones de kilogramos estudiados. El material es trasladado por camiones hasta la fábrica (*Reina, 2015*).

2.2 Descripción general del sistema de producción de clinker en Cementos Cienfuegos S.A.

2.2.1 Preparación de las materias primas.

El proceso de producción de clinker en Cementos Cienfuegos S.A comienza en las canteras con la extracción por voladura (explosivos) de las principales materias primas, en este caso en la cantera de la fábrica se extrae roca caliza y marga, también se utilizan otras materia primas como la zeolita, el perdigón y el yeso, este último es exclusivo para la producción de cemento. Una vez extraídas las mismas son transportadas hacia el área de materias primas, donde primeramente pasan por una criba vibratoria la cual separa el material más fino del grueso.

El material grueso pasa a la trituradora de martillos que es la encargada de darle la granulometría necesaria (75 mm) y luego descarga en una banda transportadora que lleva el material hasta los silos. El material fino posee mayor humedad por lo que es enviado a un secador rotativo encargado de secarlo mediante el calor proveniente de la combustión del Petcoke. Luego de secado y triturado el material se almacena en los silos correspondientes.

2.2.2 Dosificación o mezcla de las materias primas.

Las materias primas obtenidas de los yacimientos no contienen por sí solas la composición deseada de los diferentes óxidos por lo que se mezclan antes de entrar en el proceso. En la mezcla de materias primas se utilizan calizas de 70-80 % y un 18-25 % de margas con zeolita y de 1-5 % de perdigón. Estas materias primas mezcladas aportan los cuatro óxidos fundamentales para la producción de clinker: óxido de calcio (CaO), dióxido de silicio

CAPÍTULO 2

(SiO₂), óxido de aluminio (Al₂O₃) y óxido de hierro III (Fe₂O₃). También contienen óxidos minoritarios como: óxido de potasio (K₂O), óxido de sodio (Na₂O) y trióxido de azufre (SO₃), entre otros. Estas materias primas contienen diferentes rangos en su composición química como se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Rangos de la composición química que deben tener las materias primas mezcladas (Fuente: (Calidad, 2015)).

Óxidos	Límites (% en masa) de las Materias Primas		
	Caliza	Marga	Perdigón
CaO	48,0-54,0	20,0-42,0	< 5,00
SiO ₂	0,70-5,00	30,0-45,0	32-42
Al ₂ O ₃	0,80-3,00	2,00-6,00	12-18
Fe ₂ O ₃	0,40-1,20	1,50-4,00	32-45
SO ₃	≤ 0,20	≤ 0,21	< 1,00

2.2.3 Molienda de materias primas y homogeneización neumática de la harina.

La molienda se realiza en dos molinos de bolas los cuales van a triturar mediante la acción de las bolas los materiales (molinos 10.5 m de largo y 4 m de ancho). El producto resultante de la molienda (harina cruda) a través de la acción de un ventilador de barrido va a ser extraída del molino y enviada a una batería de ciclones donde se va a separar la harina del aire que la transportó. Mediante un sistema de tornillo sin fin la harina es transportada hacia un elevador de cangilones que eleva el material hacia los silos de homogeneización. En estos silos es donde se homogeneiza la harina para alcanzar los parámetros químicos requeridos que se muestran en la tabla 2.2 para lograr posteriormente una buena cocción en el horno.

CAPÍTULO 2

Tabla 2.2: Composición química de la harina homogeneizada (Fuente: (Calidad, 2015)).

Óxidos	% en masa
CaO	42,0-43,0
SiO ₂	13,0-14,0
Al ₂ O ₃	2,50-3,50
Fe ₂ O ₃	1,80-2,50
SO ₃	< 0,40
Na ₂ O	0,16-0,25

Una vez la harina ya homogeneizada se envía a los silos de almacenamiento para posteriormente pasar a la siguiente etapa, la preparación de esta harina para alimentarla al horno.

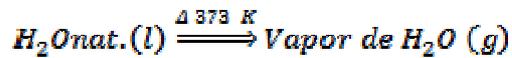
2.2.4 Preparación de la harina para alimentarla al horno.

Esta etapa se lleva a cabo en el precalentador donde se alimenta la harina en la parte superior del mismo para ponerse en contacto en paralelo con los gases que son extraídos por un ventilador. El precalentador cuenta con una serie de ciclones para llevar a cabo la preparación de la harina en la cual comienzan a reaccionar los diferentes óxidos que la componen mediante diferentes operaciones como el secado, la deshidratación y quema de la materia orgánica y la descarbonatación. La harina es alimentada al horno a una temperatura aproximada a 1373 K.

Secado: En la etapa de secado se produce la evaporación del agua natural contenida en las materias primas a una temperatura alrededor de los 373 K según la expresión 2.1:

CAPÍTULO 2

(2.1)



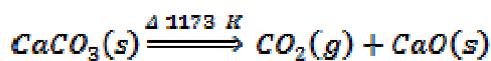
Deshidratación y Quema de la materia orgánica: Es donde ocurre la evaporación del agua contenida estructuralmente en los diferentes minerales, es decir, es donde se evapora el agua que trae la molécula propiamente. Esto ocurre a los 673 K como se muestra en la expresión 2.2:

(2.2)



Descarbonatación: Es la descomposición química del carbonato de calcio ($CaCO_3$) en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono (CO_2). Comienza a ocurrir a la temperatura de 1073 K, volviéndose más intensa a 1173 K. El 96 % de la misma ocurre en el precalcinador según la expresión 2.3:

(2.3)



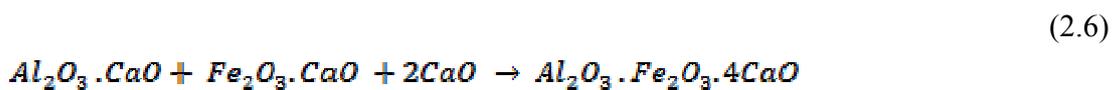
2.2.5 Formación del clinker.

En el horno es donde ocurren las principales reacciones en un rango de temperatura de 1173 a 1723 K formándose los principales componentes del clinker: silicato tricálcico

CAPÍTULO 2

(C₃S), silicato dicálcico (C₂S), aluminato tricálcico (C₃A) y ferro aluminato tetracálcico (C₄AF) a través de diferentes etapas como: Transición 1 y 2, sinterización y enfriamiento.

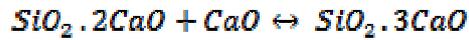
Transición 1 y 2: Después de 1173 K los sólidos están listos para reaccionar. Después de 1273 K comienzan a formarse el silicato monocálcico (SiO₂.CaO), el aluminato monocálcico (Al₂O₃.CaO) y el ferrato monocálcico (Fe₂O₃.CaO). A partir de 1523 K las reacciones se intensifican. A los 1611 K se forma la primera fase líquida y se forman los componentes: silicato dicálcico (SiO₂.2CaO) según la reacción 2.4, aluminato tricálcico (Al₂O₃.3CaO) según la reacción 2.5 y ferroaluminato tetracálcico (Al₂O₃.Fe₂O₃.4CaO) mediante la reacción 2.6:



Sinterización: Zona en que ocurre la clinkerización y donde son alcanzadas las temperaturas más elevadas. A los 1723 K ocurre la segunda fase líquida y se forma el componente principal del clinker, el silicato tricálcico (SiO₂.3CaO) mediante la reacción 2.7:

CAPÍTULO 2

(2.7)



Enfriamiento: Tiene la finalidad de promover el enfriamiento del clinker recién formadas en las zonas anteriores para evitar el desdoblamiento del silicato tricálcico en silicato dicálcico y óxido de calcio.

Una parte del enfriamiento ocurre en el horno rotatorio, en el cual el producto es enfriado desde 1473 K hasta 1173 K, y continúa en el enfriador de parrilla, en el cual el clinker es enfriado al ponerse en contacto con el aire a temperatura ambiente hasta una temperatura de 353 K \pm temperatura ambiente.

El clinker obtenido debe cumplir con los requisitos expuestos en la guía de calidad como se muestra en la tabla 2.3 para que se encuentre en las condiciones adecuadas para su posterior exportación, o para ser mezclado para obtener el cemento.

Tabla 2.3: Límites establecidos para la composición química del Clinker (Fuente: (Calidad, 2015)).

Parámetros	Límite establecido
SO ₃ (%)	$\leq 2,20$
CaO libre (%)	$\leq 2,00$
C ₃ S (%)	$\geq 60,0$
C ₂ S (%)	$\leq 15,0$

CAPÍTULO 2

2.2.6 Preparación de combustibles.

El combustible sólido (Petcoke) es empleado para facilitar las reacciones dentro del horno rotatorio y el precalentador, importado (PDVSA Venezuela) y colocado en el patio de almacenamiento a cielo abierto, el cual sustituye al crudo cubano, el mismo es secado y molido antes de la combustión y posee las siguientes características reflejadas en la tabla 2.4.

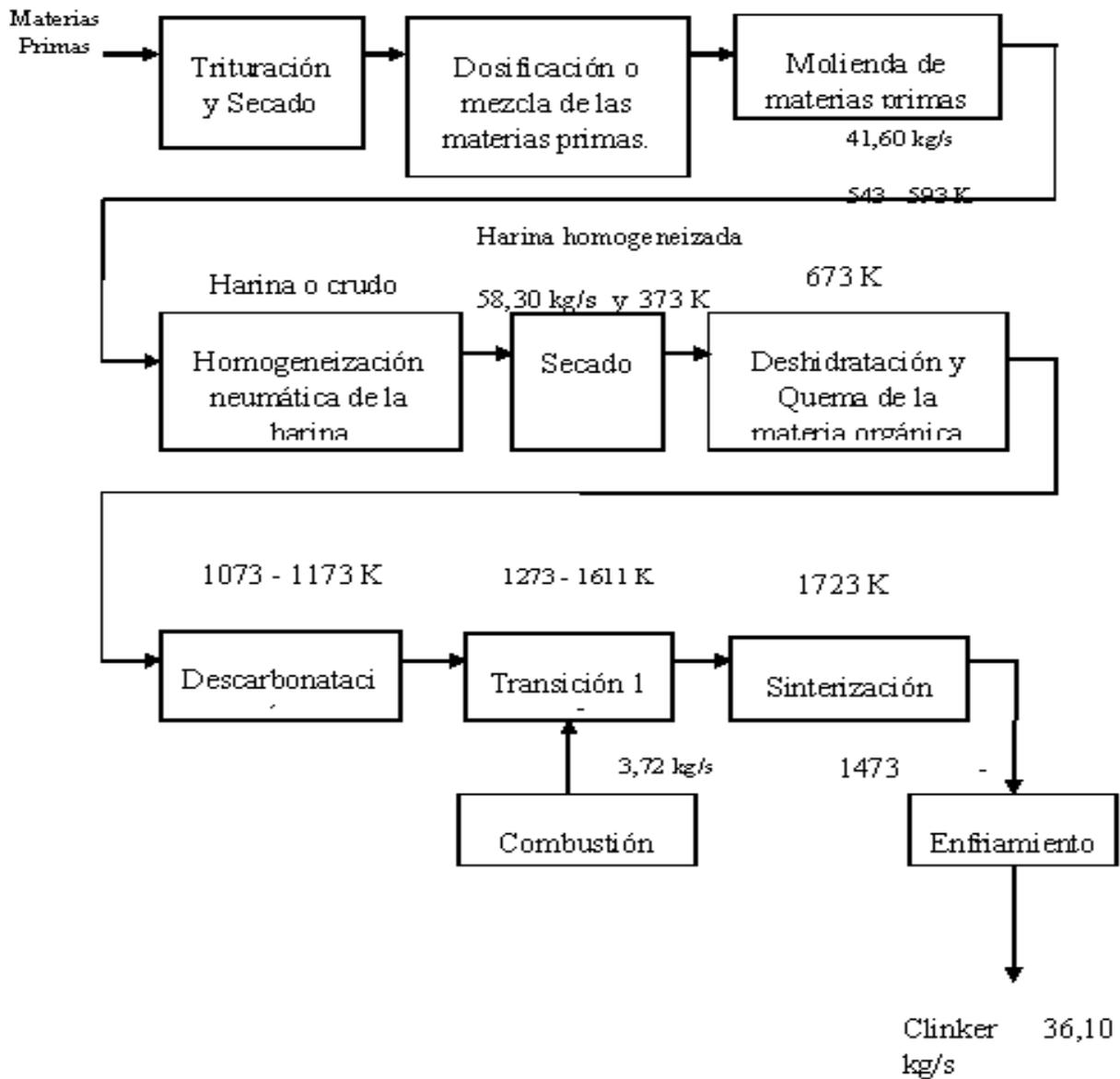
Tabla 2.4: Características del Petcoke (Fuente: (AIVEPET, 2015)).

Parámetro	Valor típico
Humedad (% máx.)	8,91
Carbón fijado (% base seca)	85,1
Contenido de vanadio (%)	2,23
Contenido de hidrógeno (%)	3,76
Azufre (%)	4,34
Valor calórico neto (J/kg)	$3,44 \times 10^4$

Como se aprecia en el diagrama de producción de clinker mostrado en figura 2.1, en la segunda etapa se realiza la dosificación o mezcla de las materias primas. Este procedimiento de cálculo convencional se explicó en el apartado 1.7.1. En esta investigación se propone un nuevo procedimiento de cálculo de mezcla basado en programación lineal que minimice el azufre en la harina homogenizada. En la sección siguiente se presenta la programación lineal dada su importancia en esta investigación.

El proceso descrito anteriormente aparece reflejado en la figura 2.1

CAPÍTULO 2



CAPÍTULO 2

Figura 2.1: Diagrama de Bloques. Producción de Clinker.(Fuente: (Reina, 2015))

Ver en Anexo A Diagrama de Flujo.

2.3 Apuntes sobre la Programación Lineal (PL).

La programación matemática es una potente técnica de modelado usada en el proceso de toma de decisiones. Cuando se trata de resolver un problema de este tipo, la primera etapa consiste en identificar las posibles decisiones que pueden tomarse; esto lleva a identificar las variables del problema concreto. Normalmente, las variables son de carácter cuantitativo y se buscan los valores que optimizan el objetivo. La segunda etapa supone determinar que decisiones resultan admisibles; esto conduce a un conjunto de restricciones que se determinan teniendo presente la naturaleza del problema en cuestión. En la tercera etapa, se calcula el máximo/mínimo asociado a cada decisión admisible; esto supone determinar una función objetivo que asigna, a cada conjunto posible de valores para las variables que determinan una decisión, un valor de máximo/mínimo. El conjunto de todos estos elementos define el problema de optimización. Cualquier problema de programación lineal requiere identificar cuatro componentes básicos: *(Castillo, Conejo, Pedregal, García, & Alguacil, 2002)*

1. El conjunto de datos.
2. El conjunto de variables involucradas en el problema, junto con sus dominios respectivos de definición.
3. El conjunto de restricciones lineales del problema que definen el conjunto de soluciones admisibles.
4. La función lineal que debe ser optimizada (minimizada o maximizada).

2.4 Formulación del problema de optimización.

CAPÍTULO 2

La programación lineal (PL), que trata exclusivamente con funciones objetivos y restricciones lineales, es una parte de la programación matemática, y una de las áreas más importantes de la matemática aplicada. Se utiliza en campos como la ingeniería, la economía, la gestión, y muchas otras áreas de la ciencia, la técnica y la industria. Se muestra el sistema de ecuaciones en las expresiones 2.8:

$$\min f(x) = c^T x + d \quad (2,8)$$

Sujeto a:

$$Gx \leq h$$

$$Ax = b$$

Donde $x \in \mathbb{R}^n$ es el vector de variables de decisión. El vector $c \in \mathbb{R}^n$ define a la función objetivo. $G \in \mathbb{R}^{m \times n}$, $A \in \mathbb{R}^{p \times n}$, $h \in \mathbb{R}^m$ y $b \in \mathbb{R}^p$ son parámetros que surgen a partir de los datos del problema. Es común evitar el escalar d en la función objetivo $f(x)$ puesto que no modifica la solución óptima del problema. Como los problemas de programación lineal son siempre convexos, si existe un conjunto de solución factible $S \subseteq \mathbb{R}^n$, entonces existe un único vector $x^* \in \mathbb{R}^n$ dentro del conjunto de solución S que garantiza el mínimo valor de $f(x)$.

No existe una fórmula analítica simple de solución de problemas de programación lineal pero existen una gran variedad de métodos de solución de esta clase de problemas. Uno muy bien conocido, es el Método SIMPLEX de Dantzig y otros más recientes como es el

CAPÍTULO 2

Método de puntos interiores. Existen una gran variedad de solvers de programación lineal disponible en muchas herramientas y aplicaciones.

2.5 Métodos de resolución de problemas de programación lineal.

El método simplex es un procedimiento general para resolver problemas de programación lineal desarrollado por George Dantzig en 1947. Se ha comprobado su extraordinaria eficiencia, y se usa en forma rutinaria para resolver problemas grandes en las computadoras de hoy en día. Una propiedad general del método simplex es que resuelve la programación lineal en iteraciones. Cada iteración desplaza la solución a un nuevo punto esquina que tiene potencial de mejorar el valor de la función objetivo. El proceso termina cuando ya no se pueden obtener mejoras.

Existen otros algoritmos más modernos que pueden resolver problemas lineales como es el caso del método de punto interior. La ventaja de este método es que tiene una velocidad de convergencia polinomial en comparación con simplex que presenta una convergencia exponencial.

Los métodos de punto interior requieren pocas iteraciones para resolver un problema lineal. Sin embargo, estas iteraciones son muy costosas. Esencialmente cada iteración conlleva la resolución de un sistema de ecuaciones lineales. Este método no produce soluciones básicas óptimas, por ello cuando llegan al óptimo se suele realizar un proceso de permutación (crossover) para determinar la solución básica óptima.

2.6 Herramientas de solución de problemas de optimización

CAPÍTULO 2

Existen numerosos programas de cálculo en los que se ha implementado el método simplex, punto interior, etc. Uno muy conocido es GAMS¹ del inglés, *General Algebraic Modeling System*, donde se formulan muy fácilmente los problemas de optimización sin necesidad de conocer los métodos de resolución (del inglés, *solvers*). Otra herramienta de cálculo, es el programa Matlab², donde se ha desarrollado un grupo de herramientas de optimización (del inglés, *toolbox*) que permite al ingeniero resolver cualquier tipo de problema de optimización así como desarrollar aplicaciones de escritorio que involucren estas herramientas de optimización.

2.6.1 GAMS

El Sistema Modelado Algebraico General (GAMS) se diseña específicamente para programación lineal. El sistema es especialmente útil con los problemas grandes y complejos. GAMS está disponible para el uso en las computadoras personales, puestos de trabajo, sistemas informáticos. Le permite al usuario concentrarse en el problema modelado haciendo el arreglo simple. El sistema cuida de los detalles de la máquina específica y aplicación de software de sistema.

GAMS es especialmente útil para ocuparse de problemas grandes y complejos, que pueden exigir a muchas revisiones establecer a un modelo exacto. El sistema modela los problemas de una manera muy compacta y natural. El usuario puede cambiar la formulación rápidamente y fácilmente, puede cambiar de un solver a otro, e incluso puede convertir de lineal al no lineal con el problema pequeño.

¹ www.gams.com

² www.mathworks.com

CAPÍTULO 2

2.6.2 Microsoft Excel

Excel fue la primera hoja de cálculo que permite al usuario definir la apariencia (las fuentes, atributos de carácter y celdas). También introdujo recomputación inteligente de celdas, donde celdas dependientes de otra celda que han sido modificadas, se actualizan al instante (programas de hoja de cálculo anterior recalculaban la totalidad de los datos todo el tiempo o esperaban para un comando específico del usuario). Excel tiene una amplia capacidad gráfica, y permite a los usuarios realizar, entre otras muchas aplicaciones, listados usados en combinación de correspondencia.

La utilidad informática Excel ha despertado un gran interés desde el punto de vista docente para la enseñanza de las técnicas cuantitativas, de tal forma que son numerosas las referencias actualizadas de libros de Estadísticas e Investigación Operativa, que explican estas materias con el uso de esa hoja de cálculo. Además, Excel se ha convertido en una herramienta habitual en la Gestión de Empresa, logrando resolver como son: Matemáticas, Estadísticas, Investigación Operativa, Contabilidad, Toma de decisiones, Inversión, Financiación, Producción entre otros. Se hace preciso pues conocer esta herramienta informática integradora.

También las hojas de cálculo como el Excel ofrecen esta posibilidad mediante el macro solver. Es capaz de resolver en cuestión de segundos problemas de hasta 200 variables y 500 restricciones, ofreciendo además las ventajas de una hoja de cálculo en cuanto a presentación, estudio de escenarios (*Faulín & Juan, 2011*).

2.6.3 LINDO

El software LINDO resuelve programas lineales, enteros y cuadráticos, el modelo de optimización se introduce en forma natural y es muy amigable su utilización. Este software, inicialmente fue desarrollado en el lenguaje de programación FORTRAN. Actualmente, existe la versión para ambiente Windows (*Faulín & Juan, 2011*).

Ventajas del LINDO:

CAPÍTULO 2

LINDO presenta dos ventajas fundamentales:

1. El planteamiento del programa lineal en LINDO en cuanto a su introducción en el paquete informático, es exactamente igual a como se escribe originalmente en una hoja de papel.
2. El usuario posee un control muy sencillo de las variantes del programa lineal que se quieran hacer (análisis de sensibilidad, dualidad, restricciones de integridad).

2.6.4 WinQSB

WinQSB es un sistema interactivo de ayuda a la toma de decisiones que contiene herramientas muy útiles para resolver distintos tipos de problemas en el campo de la investigación operativa. El sistema está formado por distintos módulos, uno para cada tipo de modelo o problema. Utiliza los mecanismos típicos de la interface de Windows, es decir, ventanas, menús desplegables, barras de herramientas, etc. Por lo tanto el manejo del programa es similar a cualquier otro que utilice el entorno Windows. El sistema está formado por distintos módulos, uno para cada tipo de modelo o problema. Entre ellos destacaremos los siguientes:

- Linear and Integer Programming (Programación lineal y entero)
- Goal Programming (Programación final)
- Quadratic Programming (Programación cuadrática)
- Network Modeling (Planeando la red)
- Nonlinear Programming (Programación no lineal)

2.6.5 Matlab.

El Matlab fue creado por el matemático y programador de computadoras Cleve Moler en 1984, surgiendo la primera versión con la idea de emplear paquetes de subrutinas escritas en Fortran en los cursos de álgebra lineal y análisis numérico, sin necesidad de escribir programas en dicho lenguaje (*Marchena & Ornelas, 2011*).

CAPÍTULO 2

Es una herramienta de software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado (IDE) con un lenguaje de programación propio (lenguaje M) y servicio de especie. Entre sus prestaciones básicas se hallan: la manipulación de matrices, la representación de datos y funciones, la implementación de algoritmos, la creación de interfaces de usuario (GUI) y la comunicación con programas en otros lenguajes y con otros dispositivos hardware. El paquete MATLAB dispone de dos herramientas adicionales que expanden sus prestaciones, a saber, Simulink (plataforma de simulación multidominio) y GUIDE (editor de interfaces de usuario - GUI). Además, se pueden ampliar las capacidades de MATLAB con las cajas de herramientas (toolboxes); y las de Simulink con los paquetes de bloques (blocksets)(*Marchena & Ornelas, 2011*).

La caja de herramientas de optimización mantiene las funciones encontrando parámetros que minimizan o aumentan al máximo los objetivos mientras se satisfacen las restricciones. La caja de herramientas incluye el solvers para la programación lineal. Se usar estos solvers para encontrar las soluciones óptimas a los problemas continuos y discretos, donde se realizan los métodos de optimización incorporados en los algoritmos y aplicaciones(*Cabezas & Páez, 2010*).

Para las industrias es muy importante la utilización de esta herramienta ya que les permite mejorar y lograr una mayor eficiencia en el proceso permitiendo crear aplicaciones de escritorio que mejoran el desempeño de la empresa. Actualmente donde más se usa este software es en universidades y centros de investigación y desarrollo, en el presente trabajo, los cálculos y análisis se realizan utilizando este programa aplicándolo al proceso industrial que es donde más beneficio puede generar.

Ventajas en la programación usando Matlab:

Matlab presenta dos ventajas fundamentales:

1. Permite utilizar las herramientas de optimización, o sea, los métodos de solución de problemas de optimización, en una interfaz gráfica para el usuario. O sea, se puede

CAPÍTULO 2

crear un software muy funcional utilizando matlab y el operador del software no tiene necesidad de saber matlab.

2. Interactúa de forma trivial (fácil) con el Excel, que es donde se almacenan los datos del laboratorio. Permite además crear reportes de resultados.

Conclusiones parciales.

1. El método de programación lineal es el más usado actualmente para los problemas de optimización que requiere componentes básicos como son las restricciones lineales y función objetivo.

2. Los métodos más comunes para resolver problemas de programación lineal son el simplex con sus variantes mejoradas y el método de punto interior con una convergencia más rápida.

3. El Matlab es una herramienta de software matemático que ofrece un entorno de desarrollo integrado (IDE) que te permite la manipulación de matrices, la representación de datos y funciones, la implementación de algoritmos, la creación de interfaces de usuario (GUI) y la comunicación con programas en otros lenguajes y con otros dispositivos hardware.



Capítulo 3

CAPÍTULO 3

Capítulo 3: Cálculo óptimo de la mezcla de materias primas para la obtención del clinker. Análisis de los resultados.

31. Descripción del programa simulador de mezcla óptima.

Este programa simulador a partir de la composición química de las materias prima le permite determinar la mezcla óptima de (caliza con caliza margosa), (marga con zeolita) y perdigón partiendo de las restricciones modulares y de composición de los óxidos principales, que permite cumplir con los cuatros módulos, obteniendo la mezcla con la composición final deseada y el contenido de SO₃ menor posible, de acuerdo a las restricciones, para garantizar la calidad del clinker y la estabilidad y continuidad de la operación del horno, al alimentar el menor SO₃ posible, esta mezcla optima incluye en su restricción el menor costo posible, que para este proceso se mantienen fijos en 1.64 USD/tonelada procesada por acuerdo en el contrato de operación minera con la con la contratista Geominera Centro.

CALCULO_MEZCLA

MENÚ

COMPOSICIÓN (% en masa)

	CALIZA MARGOSA	CALIZA	MARGA	ZEOLITA	PERDIGÓN
SiO ₂	10.73	0.96	38.55	58.50	35.90
Al ₂ O ₃	3.94	0.50	5.44	11.00	14.70
Fe ₂ O ₃	2.15	0.30	2.98	4.54	38.80
CaO	42.80	52.91	24.53	9.22	0.30
SO ₃	0.18	0.25	0.40	0.04	0.04
Na ₂ O	0.02	0.01	0.40	1.20	0.01
K ₂ O	0.39	0.04	0.77	1.74	0.08

COSTO (\$/ton)

CALIZA MARGOSA	CALIZA	MARGA	ZEOLITA	PERDIGÓN
1.64	1.64	1.64	1.64	1.64

RESTRICCIONES MODULARES (-)

100	<= FSC <=	102
2.58	<= MSi <=	2.65
1.4	<= MAI <=	1.6
0	<= RAS <=	2.6

COMPOSICIÓN FINAL (% en masa)

13	<= SiO ₂ <=	14
2.5	<= Al ₂ O ₃ <=	3.5
1.8	<= Fe ₂ O ₃ <=	2.2
42	<= CaO <=	43

OPTIMIZACIÓN

MEZCLA ÓPTIMA (% en masa)

CALIZA + CALIZA MARGOSA	MARGA + ZEOLITA	PERDIGÓN
80.84	17.56	1.60

PRE-MEZCLA (% en masa)

CALIZA MARGOSA	CALIZA
22.42	77.58

MARGA	ZEOLITA
0.00	100.00

MÓDULOS (-)

FSC	100.00
MSi	2.58
MAI	1.60
RAS	0.38

COMPOSICIÓN FINAL (% en masa)

SiO ₂	13.39
Al ₂ O ₃	3.19
Fe ₂ O ₃	2.00
CaO	42.56
SO ₃	0.20
Na ₂ O	0.22
K ₂ O	0.40

COSTO DE LA MEZCLA (\$/t)

1.64

OPTIMIZAR MEZCLA

CAPÍTULO 3

3.2 Características de la mezcla que rigen la calidad del clinker.

Para el proceso de mezclado, se tienen en cuenta cuatro módulos principales que rigen la calidad del clinker.

Estos son:

El factor de saturación de cal (FSC) ofrece la cantidad de óxido de calcio necesario para saturar el dióxido de silicio, el óxido de aluminio y el óxido de hierro (III). El FSC se muestra en la expresión 3.1:

$$FSC = \frac{100CaO}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \quad (3.1)$$

Dónde:

FSC: Factor de saturación de cal (Adimensional).

CaO: óxido de calcio en la harina homogeneizada (%).

SiO₂: dióxido de silicio en la harina homogeneizada (%).

Al₂O₃: óxido de aluminio en la harina homogeneizada (%).

Fe₂O₃: óxido de hierro III en la harina homogeneizada (%).

El módulo de sílice o de silicatos (MSi) caracteriza la relación entre sólido y líquido en la sinterización (en la zona correspondiente del horno), este módulo además caracteriza una serie de parámetros como son: la cocción del clinker, la formación de costra en el horno, así como la estabilidad del mismo, entre otros aspectos. El MSi se muestra en la expresión 3.2:

$$MSi = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (3.2)$$

CAPÍTULO 3

El **módulo de alúmina o de fundentes (MAI o MF)**, es la relación entre los óxidos de aluminio y de hierro. Este módulo define la viscosidad de la fase líquida (*Martínez, 2009*).

El MSi se muestra en la expresión 3.3:

$$MAI = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3.3)$$

Otro parámetro importante de la mezcla es la Relación álcalis-azufre (**RAS**), la cual define la cantidad de álcalis que se está combinando con el azufre en la expresión 2.11:

$$RAS = \frac{SO_3}{K_2O + 0.5Na_2O} \quad (3.4)$$

Dónde:

R.A/S: relación álcalis-azufre (Adimensional).

% SO₃: trióxido de azufre en el clinker (%).

% K₂O: óxido de potasio en el clinker (%).

% Na₂O: óxido de sodio en el clinker (%).

En la tabla 3.1 se muestran los valores alrededor de los cuales deben oscilar estas relaciones modulares.

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1: Rango óptimo para los módulos en la harina de alimentación al horno
(Fuente: (Calidad, 2015)).

Módulos	Rango óptimo (mín-max)
FSC	100-102
MSi	2,58-2,65
MAI	1,40-1,60
RAS	0 – 2,6

3.3 Formulación del problema de mezcla de materias primas.

Para la formulación del problema se necesitan cuatro componentes básicos: (i) el conjunto de datos del problema, (ii) el conjunto de las variables implicadas en el problema, (iii) el conjunto de restricciones que definen el conjunto de solución factible y (iv) la función objetivo.

3.3.1 Datos del problema.

EL conjunto de datos se determina a partir de la composición química de las materias primas implicadas mostradas en el Anexo C. En la tabla 3.2 se muestra un ejemplo de la composición de óxidos principales en las cinco materias primas. La matriz de parámetros

$P^{7 \times 5}$ es conocida a partir del análisis de laboratorio de las materias primas.

Tabla 3.2: Composición en masa seca de la Materia Prima. Óxidos Principales.

Óxidos Principales	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO ₂	p ₁₁	p ₁₂	p ₁₃	p ₁₄	p ₁₅

CAPÍTULO 3

Al ₂ O ₃	p ₂₁	p ₂₂	p ₂₃	p ₂₄	p ₂₅
Fe ₂ O ₃	p ₃₁	p ₃₂	p ₃₃	p ₃₄	p ₄₄
CaO	p ₄₁	p ₄₂	p ₄₃	p ₄₄	p ₄₅
SO ₃	p ₅₁	p ₅₂	p ₅₃	p ₅₄	P ₅₅
Na ₂ O	p ₆₁	p ₆₂	p ₆₃	p ₆₄	p ₆₅
K ₂ O	p ₇₁	p ₇₂	p ₇₃	p ₇₄	p ₇₅

3.3.2 Variables implicadas.

El objetivo del problema es encontrar la cantidad de caliza margosa, caliza, marga, zeolita y perdigón en una mezcla resultante que logre satisfacer la calidad del clinker, o sea, todas las restricciones modulares y de composición de los óxidos principales de la harina homogenizada (detallado en sección 1.6). Cumplir con estas restricciones asegura la calidad

del clinker. Por tanto, las variables del problema son X_1, \dots, X_5 donde X_1 representa el % en masa seca de caliza margosa en mezcla resultante, X_2 representa el % en masa seca de la caliza, X_3 representa el % en masa seca de la marga, X_4 representa el % en masa seca de la zeolita y X_5 representa el % en masa seca de perdigón. De aquí se obtiene la primera restricción de cantidad como se muestra en la expresión 2.13:

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 = 100 \quad (3.5)$$

La ecuación 2.13 establece que la suma de las 5 materias primas de la mezcla debe ser igual al 100%. Esta normalización independiza el resultado de X_1, \dots, X_5 de las variaciones de consumo de harina en la fábrica.

CAPÍTULO 3

3.3.3 Restricciones del problema.

3.3.3.1 Restricciones modulares.

Las restricciones del problema son formadas por los valores modulares que el clinker debe cumplir (tabla 3.1) y la composición en mezcla de los óxidos fundamentales (tabla 3.2).

Trabajando en las restricciones modulares:

- Módulo FSC ($FSC_{min} \leq FSC \leq FSC_{max}$):

$$FSC_{min} \leq \frac{100P_{(4,i)}X}{2.8P_{(1,i)}X + 1.18P_{(2,i)}X + 0.65P_{(3,i)}X} \leq FSC_{max} \quad (3.6)$$

Donde \mathbf{X} es el vector $[X_1 \ X_2 \ X_3 \ X_4 \ X_5]^T$ y $P_{(1,i)} = [p_{11} \ p_{12} \ p_{13} \ p_{14} \ p_{15}]$. Trabajando en ecuación (2.14) se obtienen las siguientes restricciones de desigualdad:

$$(2.8FSC_{min}P_{(1,i)} + 1.18FSC_{min}P_{(2,i)} + 0.65FSC_{min}P_{(3,i)} - 100P_{(4,i)})\mathbf{X} \leq 0 \quad (3.7)$$

$$(-2.8FSC_{max}P_{(1,i)} - 1.18FSC_{max}P_{(2,i)} - 0.65FSC_{max}P_{(3,i)} + 100P_{(4,i)})\mathbf{X} \leq 0 \quad (3.8)$$

CAPÍTULO 3

- Trabajando de forma similar en el Módulo de Sílice ($MSI_{min} \leq MSI \leq MSI_{max}$) se obtiene:

$$(-P_{(1,i)} + MSI_{min}P_{(2,i)} + MSI_{min}P_{(3,i)})X \leq 0 \quad (3.9)$$

$$(P_{(1,i)} - MSI_{max}P_{(2,i)} - MSI_{max}P_{(3,i)})X \leq 0 \quad (3.10)$$

- Módulo de Alúmina ($MAL_{min} \leq MAL \leq MAL_{max}$):

$$(MAL_{min}P_{(3,i)} - P_{(2,i)})X \leq 0 \quad (3.11)$$

$$(-MAL_{max}P_{(3,i)} + P_{(2,i)})X \leq 0 \quad (3.12)$$

- Relación álcalis-azufre ($RAS_{min} \leq RAS \leq RAS_{max}$):

CAPÍTULO 3

$$(-P_{(5,i)} + 0.5RAS_{min}P_{(6,i)} + RAS_{min}P_{(7,i)})X \leq 0 \quad (3.13)$$

$$(P_{(5,i)} - 0.5RAS_{max}P_{(6,i)} - RAS_{max}P_{(7,i)})X \leq 0 \quad (3.14)$$

3.3.3.2 Restricciones de composición química en harina homogenizada.

De forma similar se desarrollan las restricciones de composición química en la harina homogenizada como sigue:

- Composición de SiO_2 :

$$-P_{(1,i)}X \leq SiO_2_{min} \quad (3.15)$$

$$P_{(1,i)}X \leq SiO_2_{max} \quad (3.16)$$

- Composición de Al_2O_3 :

$$-P_{(2,i)}X \leq Al_2O_3_{min} \quad (3.17)$$

$$P_{(2,i)}X \leq Al_2O_3_{max} \quad (3.18)$$

CAPÍTULO 3

- Composición de Fe_2O_3 :

(3.19)

$$-P_{(3,i)}X \leq Fe_2O_3_{min}$$

(3.20)

$$P_{(3,i)}X \leq Fe_2O_3_{max}$$

- Composición de CaO :

(3.21)

$$-P_{(4,i)}X \leq CaO_{min}$$

(3.22)

$$P_{(4,i)}X \leq CaO_{max}$$

- Composición de SO_3 :

(3.23)

$$-P_{(5,i)}X \leq SO_3_{min}$$

(3.24)

$$P_{(5,i)}X \leq SO_3_{max}$$

- Composición de Na_2O :

(3.25)

$$-P_{(6,i)}X \leq Na_2O_{min}$$

(3.26)

$$P_{(6,i)}X \leq Na_2O_{max}$$

CAPÍTULO 3

3.4 Definición de la función objetivo.

El objetivo principal en el proceso de mezclado es que la concentración de SO_3 en la mezcla resultante sea lo menor posible y que a la vez se cumplan las restricciones modulares y de composición que rigen la calidad del clinker (previamente desarrolladas). Dado el efecto indeseado del SO_3 en el horno reactor del proceso, es imprescindible lograr disminuir su concentración en la harina de alimentación al mínimo posible. Por tanto, la función objetivo se formula como sigue:

$$\min f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5) = P_{(\text{SO}_3)} [X_1 \ X_2 \ X_3 \ X_4 \ X_5]^T \quad (3.27)$$

CAPÍTULO 3

3.5 Cálculo óptimo de las mezclas de las materias primas para diferentes escenarios.

3.5.1 Obtención de los datos.

Para la realización de este trabajo se tuvo en cuenta las muestras independientes de cada una de las materias primas empleadas para producir clinker de cemento, con el objetivo de determinar los módulos y la composición en el año 2015, por lo que se tomaron los datos reflejados en el QCX (Quality Control by x-ray o Control de Calidad para Rayos x) del Laboratorio Central de la fábrica de Cementos de Cienfuegos a intervalos de tiempo constante, para muestras de caliza, caliza margosa, marga, zeolita y perdigón una vez extraídas de sus respectivos yacimientos.

Se seleccionaron los óxidos siguientes: óxido de calcio, dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro III, trióxido de azufre, óxido de sodio y óxido de potasio. En total se recogieron 420 valores para cada óxido en el año 2015.

3.5.2 Procesamiento de los datos.

Los datos fueron procesados en el matlab, se realizaron doce corridas para obtener los módulos y la composición de cálculo óptimo de las materias primas. Se seleccionó el período de doce meses desde el cinco de enero hasta el 23 de diciembre de 2015. La prueba se inició el cinco de enero de 2015. Se realizó diferentes escenarios con el procedimiento explicado en el capítulo II.

3.5.3 Análisis de los resultados mediante el método óptimo y el convencional.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los módulos y composición obtenidos en el cálculo óptimo en los meses de prueba.

Tabla3.3: Módulos del cálculo óptimo de la materia prima.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Agos	Sep	Oct	Nov	Dic
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	-----	-----	-----

CAPÍTULO 3

FSC	100	100	102	100	100	100	100	102	100	100	100	100
MSi	2,65	2,65	2,65	2,62	2,58	2,58	2,58	2,65	2,59	2,65	2,65	2,65
Mal	1,4	1,55	1,4	1,6	1,6	1,6	1,6	1,42	1,6	1,56	1,52	1,43
RAS	0,23	0,15	0,29	0,13	0,32	0,29	0,22	1,42	0,13	0,17	0,21	0,27

Como se puede apreciar en la tabla 3.3 el factor de saturación de cal, los módulos de sílice y de aluminio y la relación álcalis azufre se encuentran dentro de los límites establecidos en la guía de calidad como se muestra en el Anexo B.

Tabla 3.4: Composición del cálculo óptimo de la materia prima en por ciento.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
SiO ₂	13,43	13,44	13	13,3	13,5	13,3	13,3	13,02	13,26	13,52	13,4	13,55
Al ₂ O ₃	2,96	3,08	2,87	3,13	3,21	3,16	3,17	2,89	3,15	3,11	3,05	3,01
Fe ₂ O ₃	2,11	1,99	2,05	1,96	2,01	1,98	1,98	2,03	1,97	2	2,01	2,11
CaO	42,47	42,55	42	42,3	42,8	42,1	42,2	42	42,14	42,81	42,5	42,86
SO ₃	0,11	0,08	0,14	0,08	0,11	0,13	0,13	0,18	0,08	0,1	0,12	0,16
Na ₂ O	0,28	0,33	0,17	0,44	0,04	0,12	0,37	0,28	0,48	0,43	0,36	0,35
K ₂ O	0,36	0,39	0,38	0,39	0,33	0,4	0,4	0,43	0,39	0,41	0,4	0,42

En la tabla anterior aparecen reflejados los por cientos de los óxidos principales presentes en las materias primas en los doce meses del año. Destacando que el trióxido de azufre, óxido de mayor interés en el presente trabajo, se encuentra entre 0.08 y 0.18.

En las siguientes tablas se muestran los resultados de los módulos y composición obtenidos en el cálculo convencional en los meses de prueba.

CAPÍTULO 3

Tabla 3.5: Módulos del cálculo convencional de la materia prima.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
FSC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MSi	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Mal	1,47	1,53	1,77	1,78	1,42	1,69	1,7	1,72	1,5	1,49	1,58	1,63
RAS	1,46	1,2	1,44	1,56	1,52	1,57	1,93	2,47	2,48	1,55	2,04	2,52

Según se muestra en la tabla anterior el factor de saturación de cal y el módulo de silicio permanece constante durante los doce meses puesto que son valores fijados. El módulo de aluminio se mantiene variable y en cinco ocasiones se encuentra fuera de los límites de calidad.

Tabla 3.6: Composición del cálculo convencional de la materia prima en por ciento.

	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
SiO ₂	13,72	13,56	13,2	13,4	13,6	13,3	13,4	13,32	13,58	13,59	13,55	13,59
Al ₂ O ₃	3,14	3,16	3,25	3,3	3,07	3,23	3,25	3,24	3,13	3,13	3,19	3,24
Fe ₂ O ₃	2,14	2,06	1,84	1,86	2,17	1,91	1,91	1,88	2,09	2,1	2,02	1,99
CaO	43,51	43,03	42,1	42,7	43,2	42,4	42,6	42,34	43,06	43,09	43,02	43,15
SO ₃	0,12	0,1	0,16	0,15	0,14	0,14	0,18	0,25	0,21	0,13	0,17	0,19
Na ₂ O	0,14	0,14	0,21	0,2	0,17	0,13	0,15	0,19	0,16	0,16	0,15	0,12
K ₂ O	0,35	0,35	0,43	0,34	0,35	0,41	0,42	0,4	0,34	0,32	0,35	0,36

CAPÍTULO 3

En la tabla anterior aparecen reflejados los por cientos de los óxidos principales presentes en las materias primas en los doce meses del año mediante el método convencional. Destacando que el trióxido de azufre, óxido de mayor interés en el presente trabajo, se encuentra entre 0.1 y 0.25.

3.5.4 Comparación del resultado entre el método óptimo y el convencional.

Como se puede apreciar en las tablas anteriores mediante el método óptimo se produce una variación en el factor (100 a 102) y el módulo de sílice (2.58 a 2.65), manteniéndose en los rangos de calidad, mientras que por el método convencional estos módulos son prefijados en 100 y 2.65 respectivamente. En cuanto al módulo de aluminio a través del método óptimo se mantiene entre 1.40 y 1.60, no siendo así en el método convencional que se va en cinco repeticiones de los parámetros de calidad alcanzando valores de 1.78, 1.77, 1.72, etc. El comportamiento del trióxido de azufre en el método óptimo tiende a disminuir encontrándose entre 0.08 y 0.18 mientras que mediante el método convencional llega a alcanzar valores de hasta 0.25, lo que demuestra que mediante la utilización del método óptimo se puede alcanzar una disminución del trióxido de azufre en la mezcla de materias primas.

3.6 Resultados del cálculo óptimo para el por ciento de la materia prima a mezclar.

Mediante la aplicación del cálculo óptimo se determinó el por ciento adecuado de cada materia prima a mezclar conformada por caliza, marga y perdigón. En total se realizaron doce corridas. En la tabla 3.7 se pueden apreciar los resultados.

Tabla 3.7: Por ciento adecuado de cada materia prima a mezclar.

Mezcla Óptima	% a mezclar
Caliza + Caliza Margosa	76,90

CAPÍTULO 3

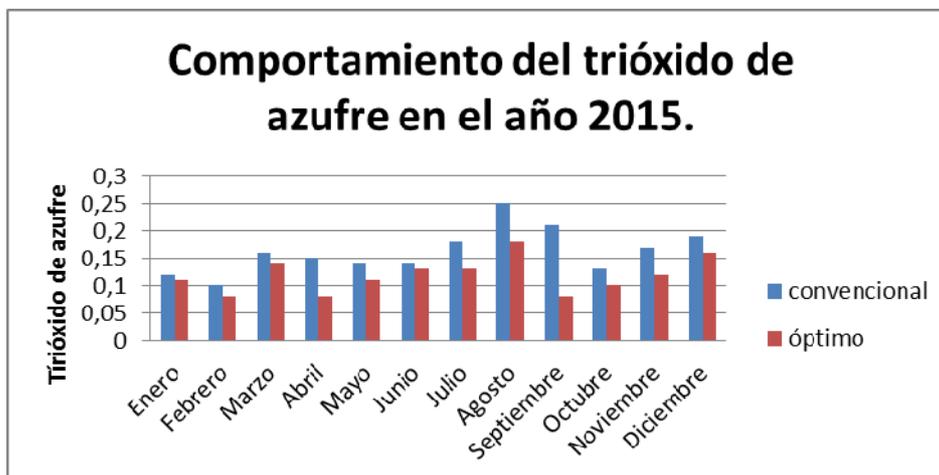
Marga + Zeolita	21,76
Perdigón	1,32

3.6.1 Análisis de los resultados.

En la tabla anterior se expone el promedio de la mezcla adecuada a mezclar destacando que el mayor por ciento pertenece a la caliza con un 75 % que aporta el óxido principal (CaO), 21,76 % de marga y 1,32 % de perdigón, donde el proceso de fabricación de clinker opera de manera estable.

3.7 Comparación del trióxido de azufre mediante el método óptimo y el convencional.

En la gráfica 3.1 se muestran los resultados del comportamiento del SO₃ para el método óptimo y para el convencional, apreciándose variaciones significativas entre ambos métodos. Esto demuestra la factibilidad de aplicación del método óptimo para la empresa.



Gráfica 3.1: Comportamiento del azufre para el método óptimo y para el convencional.

CAPÍTULO 3

3.7.1 Interpretación de los resultados.

En el gráfico anterior se puede apreciar como el por ciento de SO_3 por el método óptimo en todos los meses va a disminuir comparado con el método convencional y es el objetivo fundamental de este estudio, también se aprecia que por el método convencional el SO_3 va a oscilar entre 0,1 % y 0,25 % mientras que el método óptimo va a oscilar entre 0,08% y 0,18%, lo que disminuye la probabilidad de formación de anillos en el horno.

En la gráfica 3.2 se muestran los resultados de por ciento de disminución de SO_3 del método óptimo con respecto al convencional.



Gráfica 3.2: Por ciento de disminución de azufre.

Esta gráfica evidencia el por ciento de disminución de trióxido de azufre para los doce meses del año apreciándose que la mayor disminución se produce en el mes de septiembre con un 62 % de disminución mientras que el menor fue en el mes de junio con un 8 %.

CAPÍTULO 3

3.8 Resultados de la prueba y evaluación del cálculo óptimo.

Mediante el desarrollo de este software de programación lineal en el proceso permite calcular la mezcla óptima que satisface el proceso cumpliendo con las restricciones, sin afectar la calidad del clinker, con el menor contenido de trióxido de azufre posible, y a un menor costo.

Conclusiones parciales.

1. Con el método de programación lineal se obtiene la mezcla óptima para dosificar el proceso cumpliendo con las restricciones modulares y de los componentes fundamentales que logran la calidad requerida del clinker para cemento.
2. Con el método de programación lineal se logra la mezcla óptima obteniendo el menor contenido de trióxido de azufre en la mezcla disminuyendo la probabilidad de formación de anillo en el horno.
3. Con el método de programación lineal se logra disminuir hasta un 62 % de trióxido de azufre en la mezcla comparando con el método tradicional empleado.

CONCLUSIONES



Conclusiones

CONCLUSIONES

Conclusiones:

- 1- El proceso de producción de clinker de cemento por vía seca, se utiliza en los últimos avances tecnológicos en el mundo, lo que se traduce en un marcado ahorro de portadores energéticos.
- 2- Los módulos principales empleados en la industria del cemento son: el factor de saturación de cal, el módulo de sílice y el módulo de alúmina. Existe además la relación álcalis-azufre, la cual es muy importante pues determina la combinación de los álcalis con el azufre dentro del horno.
- 3- El incremento en el por ciento de trióxido de azufre en las canteras que se explotan actualmente trae como consecuencia la formación de anillos de azufre dentro del horno rotatorio en la zona próxima a la alimentación, que generalmente termina con la parada del equipo para eliminarlo de forma mecánica, lo que ocasiona considerables pérdidas económicas y daños dentro del propio horno.
- 4- Con el método de programación lineal se obtiene la mezcla óptima para dosificar el proceso cumpliendo con las restricciones modulares y de los componentes fundamentales que logran la calidad requerida del clinker para cemento.
- 5- Con el método de programación lineal se proponen mezclas con los cuales se han obtenido una disminución de trióxido de azufre hasta un 62 %.



Recomendaciones

RECOMENDACIONES

Recomendaciones.

1. Implementar el método de cálculo de mezcla para dosificación de materias primas por programación lineal para obtener la mezcla óptima requerida para fabricar clinker para cemento satisfaciendo las restricciones del proceso.
2. Continuar el estudio del uso de adi3tek para los resultados obtenidos de mezcla por la programación lineal, toda vez que presupone que al disminuir el contenido de trióxido de azufre en la mezcla debe disminuir la dosificación de este producto disminuyendo los costos.
3. Realizar un estudio más detallado de los costos de las diferentes materias primas que permita obtener una formulación de un problema de programación lineal multiobjetivo.



Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía:

Certificado de Calidad del Embarque de Petcoke (2015).

Arnold, B., & Castillo, E. (1999). *An Alternative Definition of Near Compatibility*. Univ. Cantabria: DMACC.

Arnold, B., Castillo, E., & Sarabia, J. (1999). *Compatibility and Near Compatibility with Given Marginal and Conditional Information*. Univ. Cantabria: DMACC.

Barbudo, M. Á. S. (2014). *Introducción a la Fabricación y Normalización del Cemento Portland*: Publicaciones de la Universidad de Alicante.

Brannlund, H., Sjelvgren, D., & Bubenko, J. (1988). Short Term Generation Scheduling with Security Constraints. *IEEE Trans. Power Syst.*

Cabezas, I., & Páez, J. D. (2010). *Matlab Toolbox de optimización Aplicaciones en ciencias económicas*. Bogota: niversidad Nacional de Colombia Bogotá DC.

Límites de Especificaciones Básicos (2015).

Canales. (2004). *Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España de fabricación de cemento*. España.

Canales. (2008). *El Cemento*.

Castillo, E., Conejo, A. J., Pedregal, P., García, R., & Alguacil, N. (2002). Formulación y Resolución de Modelos de Programación Matemática en Ingeniería y Ciencia.

Cemento, P. (2013). Engineering made by Polysius.

Cementos/Módulo saturación en Cal. (2003). Paper presented at the Lección 11.

Cook, R. D. (1977). Detection of Influential Observations in Linear Regression. *Technometrics*.

Charnes, A., & Cooper, W. (1962). Programming with Linear Fractional Programming. *Naval Research Logistics Quart.*

BIBLIOGRAFÍA

- Chattopadhyay, D. (1999). Application of General Algebraic Modeling System to Power System Optimization. *IEEE Trans. Power Systems*.
- Duda, W. H. (1977). *Manual Tecnológico de Cemento*. Barcelona, España.
- Faulín, J., & Juan, Á. A. (2011). Programación Lineal y Programación Lineal Entera con Excel y Lindo.
- García, J. D. V. (2010). *Evaluación comparativa de la quemabilidad de harina cruda preparada con materiales de zona de contacto de capas geológicas para la fabricación de clinker en la manufactura de cemento*. (Tesis de Maestría) Universidad de San Carlos, Guatemala.
- Gómez, O. C. (1981). *Tecnología General Del Cemento* (Prof. Norma León Sánchez ed.). Ciudad de La Habana, Cuba.
- Hillier, F. S., & Lieberman, G. J. (2011). *Introducción a la Investigación de Operaciones*. México: The McGraw-Hill Companies.
- Jiménez, R. (2008). *Definición y elaboración del cemento*.
- Johansen, V. (2010). Cocción de clinker de cemento Portland en hornos rotatorios.
- Li, X., Yu, H., & Yuan, M. (2012). Modeling and Optimization of Cement Raw Materials Blending Process. *Mathematical Problems in Engineering*, 30.
- Luque, A. M. R. (2001). *Estudio Técnico Económico para la fabricación de 1 000 000 de toneladas anuales de cemento Portland*.
- Marchena, W., & Ornelas, C. (2011). *Optimización de Funciones Lineales con Restricciones en MATLABM Teoría y Ejemplos*.
- Martínez. (2009). Modulos Formulas Cal.
- Morales, F. (2004). *Homogeneización del crudo. Instalaciones de Homogeneización*.
- Cemento Hidráulico-Términos y Definiciones (2007).

BIBLIOGRAFÍA

- Portal. (2014). Proceso de Fabricación del Cemento Portland. Recuperado a partir de: www.portalplanetasedna.com.ar/cemento.htm
- Quiñones, M. M. (2014). *Cálculo de mezcla a partir del factor de saturación de cal y el módulo de sílice*.
- Reina, Y. F. (2015). *Obtención del Límite de Trióxido de Azufre en la Mezcla de Materias Primas, para Determinar el Uso del ADI3TEK en el Proceso de Fabricación de Clinker*. (Trabajo de Diploma) Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez".
- Ritzmann, H. (1971). *Circuitos de azufre en el sistema del horno rotatorio*.
- Rodríguez, M. (2011). *Química del cemento y formación del clinker*.
- Santamaria, F. S. (2012). *Influencia de los componentes minoritarios de los carbones en la fabricación de cementos*. España.
- Sprung, S. (1964). *Comportamiento del azufre durante la cocción del clinker de cemento*.
- Taha, H. A. (2004). *Investigación de Operaciones* (7 ed. Vol. 7): Pearson, Prentice Hall.
- Travieso, J. D. (2015). *Capacitación sobre Química de cemento*. Cienfuegos, Cuba.
- Tsamatsoulis, D. C. (2012). Effective Optimization of the Control System for the Cement Raw Meal Mixing Process: Simulating the Effect of the Process Parameters on the Product Homogeneity. *Wseas Transactions on Circuits and Systems*, 11(5), 147-158.
- Tsamatsoulis, D. C. (2014). Optimizing the control system of cement milling: process modeling and controller tuning based on loop shaping procedures and process simulations. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 155-170.

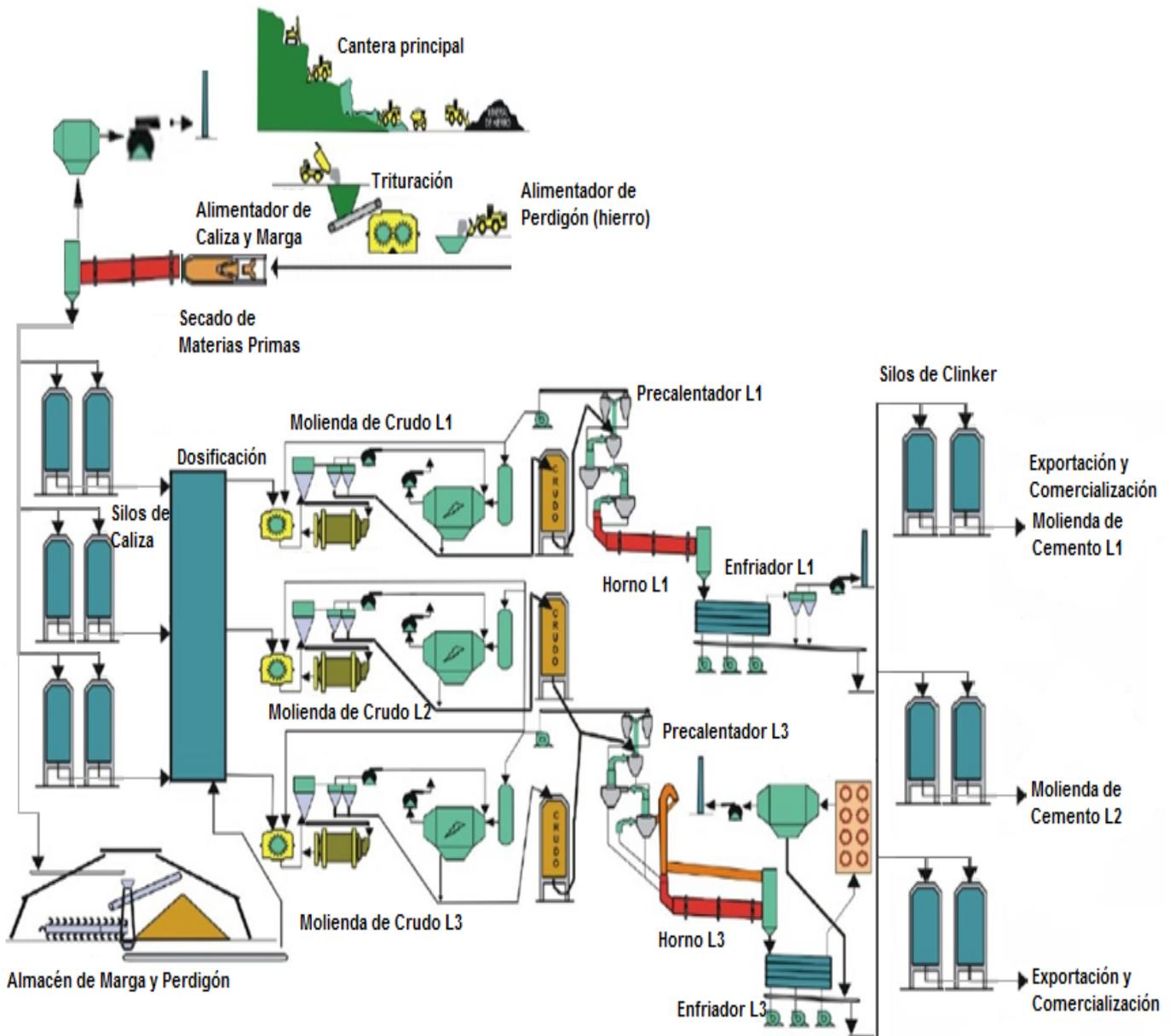


Anexos

ANEXOS

Anexos:

Anexo A: Diagrama de flujo del proceso de fabricación de clinker (Fuente: (Travieso, 2015)).



ANEXOS

Anexo B: Límites de Especificaciones Básicos modificados 22/06/2015

Materias Primas							
Especificaciones	Humedad	FSC	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Ret 90	Ret 75
Caliza	≤ 6,0	333±105	1,88±0.52		≤ 0.25	Suma ≤ 6 %	
Marga	≤ 12		8.2±0.73		≤ 0.21		
Arcilla	≤ 12,0			40 ± 8			
Tobas zeolitizadas	≤ 12,0						
Yeso	≤ 6,0				32.0-36.0		
Harina Cruda							
Requisitos				Especificaciones			
SFSC				≤ 15			
Retenido en 200 mm, %				≤ 2			
S Ret 200 mm				≤ 1			
Retenido en 0.09 mm, %				15 - 17			
Harina Alimentación							
Requisitos				Especificaciones			
FSC	Línea 3			100 – 102			
	Línea 1			100 - 102			
MS	Línea 3			2.58 – 2.65			
	Línea 1			2.45 – 2.55			
MA				1.40 – 1.60			
Na				0.16 – 0.25			
SFSC				≤ 1,2			
Petcoke molido							
Requisitos			Materias primas		Horno		
Humedad %			≤ 1		≤ 2		
Retenido % (tamiz 90 micras)			≤ 0.8		≤ 1		
Clinker							
Requisitos			Especificaciones				
Cal Libre %			≤ 2				
C ₃ S, %			≥ 60				
C ₂ S, %			≤ 15				
SO ₃ , %			≤ 2.2				

ANEXOS

Anexo C: Modelo para el Control Mensual de la Calidad en el Año 2015. Cantera.

MES ENERO					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	8,94	0,68	44,02	57,75	29,2
Al2O3	3,09	0,42	5,39	12,25	12,9
Fe2O3	1,80	0,28	2,74	5,35	46,5
CaO	45,23	53,15	24,57	5,82	0,8
SO3	0,13	0,14	0,05	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,02	0,30	1,42	0,0
K2O	0,30	0,04	0,73	1,69	0,1

MES FEBRERO					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	6,01	0,43	44,32	58,66	28,2
Al2O3	2,39	0,28	5,36	12,26	13,4
Fe2O3	1,42	0,14	2,99	5,02	45,9
CaO	47,58	53,92	21,91	5,39	0,3
SO3	0,11	0,1	0,06	0,02	0,1
Na2O	0,01	0,01	0,32	1,48	0,0
K2O	0,22	0,03	0,72	1,72	0,1

MES MARZO					
	Caliza Margosa	Caliza	Marga	Zeolita	Perdigón

ANEXOS

	(%masa)	(%masa)	(%masa)	(%masa)	(%masa)
SiO2	8,28	1,64	36,41	47,28	29,2
Al2O3	3,55	0,76	5,33	10,01	12,9
Fe2O3	1,69	0,33	2,86	4,88	46,5
CaO	44,26	52,46	26,03	3,89	0,8
SO3	0,1	0,09	0,33	0,02	0,1
Na2O	0,01	0,02	0,27	1,59	0,0
K2O	0,31	0,11	0,8	1,68	0,1

MES ABRIL

	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	7,53	0,88	36,41	58,7	28,2
Al2O3	3,35	0,43	5,33	12,46	13,4
Fe2O3	1,9	0,19	2,86	5,42	45,9
CaO	45,62	53,31	26,03	4,39	0,3
SO3	0,14	0,1	0,33	0,02	0,1
Na2O	0,01	0,02	0,27	2,04	0,0
K2O	0,19	0,04	0,8	1,74	0,1

MES MAYO

	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	8,06	2,39	53,48	58,79	29,21
Al2O3	3,08	1,18	4,57	12,13	12,88
Fe2O3	1,8	0,6	2,48	5,11	46,47
CaO	45,8	51,81	20,21	5,6	0,76
SO3	0,11	0,18	0,1	0,02	0,07

ANEXOS

Na2O	0,01	0,01	0,27	2,11	0
K2O	0,3	0,14	0,6	1,78	0,05

MES JUNIO

	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	5,12	3,03	42,62	57,39	28,2
Al2O3	2,1	1,52	7,32	12,09	13,4
Fe2O3	1,35	0,77	4,22	5,38	45,9
CaO	48,65	51,71	17,05	4,79	0,3
SO3	0,1	0,14	0,18	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,01	0,48	1,86	0,0
K2O	0,19	0,13	1,18	1,71	0,1

MES JULIO

	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	5,12	2,04	41,32	59,45	29,2
Al2O3	2,1	0,95	7,22	12,49	12,9
Fe2O3	1,35	0,46	4,3	5,42	46,5
CaO	48,65	51,84	19,02	4,43	0,8
SO3	0,1	0,12	0,45	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,02	0,47	2,26	0,0
K2O	0,19	0,08	1,19	1,76	0,1

MES AGOSTO

	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	15,58	1,47	38,34	47,96	28,2

ANEXOS

Al2O3	5,99	0,6	4,79	10,08	13,4
Fe2O3	2,77	0,35	2,68	4,56	45,9
CaO	39,56	53,23	24,35	8,23	0,3
SO3	0,46	0,22	0,22	0,02	0,1
Na2O	0,04	0,03	0,3	1,25	0,0
K2O	0,5	0,08	0,63	1,7	0,1

MES SEPTIEMBRE					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	15,92	0,94	47,42	57,94	28,17
Al2O3	5,71	0,51	5,85	12,29	13,37
Fe2O3	3,07	0,24	3,28	5,54	45,91
CaO	38,15	53,06	19,3	4,39	0,27
SO3	0,55	0,1	0,16	0,02	0,06
Na2O	0,06	0,01	0,33	2,23	0
K2O	0,53	0,03	0,89	1,75	0,05

MES OCTUBRE					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	14,93	0,75	51,7	55	29,2
Al2O3	6,08	0,4	5,44	11,44	12,9
Fe2O3	2,94	0,24	2,96	4,72	46,5
CaO	41,05	54,07	19,74	8,22	0,8
SO3	0,11	0,13	0,21	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,03	0,24	1,81	0,0
K2O	0,5	0,03	0,71	1,72	0,1

ANEXOS

MES NOVIEMBRE					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	13,66	1,23	43,03	56	28,2
Al2O3	5,29	0,49	6,03	11,49	13,4
Fe2O3	2,73	0,28	3,37	5,05	45,9
CaO	41,74	53,7	22,5	5,37	0,3
SO3	0,16	0,15	0,32	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,02	0,32	1,6	0,0
K2O	0,47	0,04	0,83	1,71	0,1

MES DICIEMBRE					
	Caliza Margosa (%masa)	Caliza (%masa)	Marga (%masa)	Zeolita (%masa)	Perdigón (%masa)
SiO2	12,43	1,69	45,23	56	29,2
Al2O3	5,7	0,51	7,03	11,49	12,9
Fe2O3	2,08	0,46	3,88	5,05	46,5
CaO	43,27	53,87	21,52	5,37	0,8
SO3	0,28	0,2	0,08	0,02	0,1
Na2O	0,02	0,02	0,35	1,6	0,0
K2O	0,44	0,07	0,98	1,71	0,1