Materiales de Construcción Vol. 23, nº 152
Octubre, noviembre, diciembre de 1973

616-143

Control y corrección del crudo por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica y un minicomputador

JOSE M.ª GARCIA GIL y ANTONIO PAMPLONA ROCA, Licenciados en Ciencias Químicas
Cementos del Cinca, S. A.

1. INTRODUCCION

En las dos fábricas de Cementos del Cinca, S. A. se produce el clínker en hornos verticales por el procedimiento del "crudo negro", en el que el carbón se dosifica y muele junto con las otras primeras materias.

En este procedimiento, al realizar el control y corrección del crudo mediante la calcimetría clásica, el hecho de que sea forzoso corregir la cantidad de carbón entrada, con alguna frecuencia enmascara los resultados de aquélla, y la existencia de tres a cuatro componentes, además del carbón, hacía difícil y complicada para el personal del laboratorio la correcta dosificación.

Estas razones nos movieron a establecer un control y corrección del crudo por medio de análisis completos por Absorción Atómica y cálculo de las dosificaciones por un minicomputador, solución mucho más económica, desde el punto de vista de la inversión, que otra cualquiera dedicada al mismo fin. El espectrofotómetro de que disponemos es un Perkin Elmer, modelo 290-B, y el minicomputador un Olivetti, Programma 203.

2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS Y ANALISIS

2.1. Toma de muestras y preparación

De la muestra acumulada cada hora en el toma-muestras continuo del molino se toma una cantidad fija que, junto con cantidades iguales de las muestras sucesivas, se irá homogeneizando en el mezclador de laboratorio.

2.2. Análisis

Cada 2 horas se realiza un análisis por absorción atómica de esta harina y una determinación por vía química del carbón contenido en la misma.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En el análisis por A. A. se determinan habitualmente los contenidos en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 y CaO.

Se utilizan como soluciones-patrón las preparadas con una harina de características análogas, dentro de márgenes de diferencias muy estrechas, usando los mismos reactivos que se van a usar en la muestra-problema y empleando agua destilada y desionizada. Al tener el patrón y la muestra prácticamente la misma matriz, los efectos de las posibles interferencias son idénticas en ambos casos. La gran proximidad de las concentraciones de cada elemento en el patrón y en el problema hace que las señales puedan sin error sensible considerarse como linealmente proporcionales a las concentraciones.

El análisis se realiza según las siguientes normas:

Peso de la muestra a analizar 650 mg.

Se quema el carbón contenido en horno de crisol durante 10 minutos.

Se funde con una mezcla compuesta de 0,75 g de tetraborato sódico y 2,25 de carbonato sódico durante 12 minutos en crisol de platino y horno de mufla eléctrico a 1.000°C.

Se disuelve la muestra en ácido clorhídrico caliente con una concentración de 25 % de HCl.

Se hace la primera disolución hasta 250 ml de volumen, para analizar con esta muestra los contenidos en silicio, aluminio y hierro.

Con 20 ml de esta disolución llevados a 1.000 ml se analiza el calcio y eventualmente el magnesio.

Las concentraciones en partes por millon de las disoluciones analizadas son:

	ppm aprox.
— silicio	162
— aluminio	52
— hierro	37
— calcio	8
— magnesio	0,25

Los caudales de aire empleados son:

— aire	13,5
— acetileno	13,5
— protóxido de nitrógeno	13,5
— acetileno	11,5

Las rayas cuya absorción se mide son:

— para el silicio	2.516 Å
— para el aluminio	3.093 Å
— para el hierro	2.483 Å
— para el calcio	4.227 Å
— para el magnesio	2.852 Å

La rendija empleada es de 2 Å.

Los flujos de gases se regulan en marcha para optimizar las señales.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

3. CALCULO DE LOS RESULTADOS

3.1. Cálculo de los contenidos en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 y CaO del crudo analizado

Las absorbencias relativas producidas por los distintos elementos vienen registradas en el gráfico que el aparato produce. Como alternativamente se analizan, elemento por elemento, el patrón y la muestra-problema, y teniendo en cuenta cuanto se dice en 2.2., que la altura de las señales registradas pueden considerarse como linealmente proporcionales a la concentración, si llamamos a a la altura de la señal-patrón, b a la del problema y C el contenido en tanto por ciento de un óxido determinado, el contenido de ese mismo óxido en la muestra analizada será:

$$C \frac{b}{a} \%.$$

Ahora bien, para lograr una mayor precisión en la determinación es preferible no realizar tan sólo una medida del patrón y otra de la muestra, si no una serie alternada de medidas y hallar el valor medio de las determinaciones.

Ocurre, sin embargo, en algunas determinaciones que, a lo largo del tiempo empleado en las mismas, las señales tanto del patrón como de la muestra van disminuyendo en altura. Entonces el resultado es ligeramente diferente si comenzamos por pasar por la llama el patrón o si comenzamos a pasar la muestra, produciendo una cierta molesta incertidumbre.

Para obviar esta pequeña dificultad, y como la altura de la medida es inversamente proporcional al tiempo transcurrido entre una y otra determinación, encuadramos el paso de la muestra entre dos pasos del patrón, siendo el cálculo del contenido del óxido en cuestión de la muestra:

$$\frac{2b}{a_1 + a_2} C \%;$$

que vendría a ser como si hubiéramos hecho la determinación del patrón y de la muestra al mismo tiempo.

Así, haciendo una serie de determinaciones alternadas: patrón, muestra, patrón...muestra, patrón, determinaremos el contenido de los diferentes óxidos por la fórmula:

$$\frac{\frac{2b_1}{a_1 + a_2} + \frac{2b_2}{a_2 + a_3} + \ldots\ldots + \frac{2b_n}{a_n + a_{n+1}}}{a_n} C \%.$$

En la tarjeta magnética que contiene el programa para el computador van consignados los valores de los contenidos en SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 y CaO del patrón. Sin más que registrar los valores de $a_1\ b_1\ a_2\ b_2\ \ldots\ldots\ b_n\ a_{n+1}$ el computador imprime y guarda en la memoria el análisis del problema analizado.

3.2. Cálculo de las dosificaciones de las primeras materias

Si son:

$$A = SC = \text{estándar de cal} = \frac{100CaO}{2{,}8SiO_2 + 1{,}1Al_2O_3 + 0{,}7Fe_2O_3}$$

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

$$B = MS = \text{módulo silícico} = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3},$$

y

$$C = MF = \text{módulo de fundentes} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3},$$

las características que queremos conseguir en un crudo, llamaremos

$$D_{1j} = CaO - \frac{A}{100}(2{,}8SiO_2 + 1{,}1Al_2O_3 + 0{,}7Fe_2O_3) \qquad [1]$$

al defecto de cal o desviación hidráulica de una primera materia o de un crudo (j)

$$D_{2j} = SiO_2 - B(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \qquad [2]$$

al defecto o desviación silícica, y

$$D_{3j} = Al_2O_3 - C \cdot Fe_2O_3 \qquad [3]$$

a la desviación de fundentes, expresiones conocidas de los químicos del cemento.

Es indudable que si son

$$x_1,\ x_2,\ x_3,\ x_4,\ y\ x_5$$

los tantos por uno de cuatro primeras materias y el carbón, para conseguir un crudo, con estas primeras materias que tenga los valores

$$SC = A\ ,\ MS = B\ ,\ MF = C$$

fijados, tendrían que cumplir la condición:

$$\begin{aligned} &D_{11}\cdot x_1 + D_{12}\cdot x_2 + D_{13}\cdot x_3 + D_{14}\cdot x_4 + D_{15}\cdot x_5 = 0\ ; \\ &D_{21}\cdot x_1 + D_{22}\cdot x_2 + D_{23}\cdot x_3 + D_{24}\cdot x_4 + D_{25}\cdot x_5 = 0\ ; \\ &D_{31}\cdot x_1 + D_{32}\cdot x_2 + D_{33}\cdot x_3 + D_{34}\cdot x_4 + D_{35}\cdot x_5 = 0\ ; \\ &x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 = 1\ ; \end{aligned} \qquad [4]$$

siendo:

D_{11} la desviación hidráulica de la materia 1.

D_{12} la desviación hidráulica de la materia 2, etc.

D_{21} la desviación silícica de la materia 1.

D_{22} la desviación silícica de la materia 2, etc.

D_{31} la desviación de fundentes de la materia 1.

D_{32} la desviación de fundentes de la materia 2, etc.

El sistema aparentemente de 4 ecuaciones con 5 incógnitas queda reducido a 4 incógnitas, puesto que el contenido en carbón, x_5, está fijado "a priori" o "a posteriori" por imperativos de otro orden que el de las otras primeras materias.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

La solución de este sistema, que se programa al computador, nos da la dosificación correcta de las primeras materias —conocido el análisis de las mismas— para un crudo de estándar de cal y módulos determinados.

Toda la exposición precedente está realizada como si los análisis de las primeras materias se hubieran hecho con la humedad natural de las mismas. Sin embargo, en los laboratorios se suelen analizar éstas sobre muestra seca. En este último caso, para que los valores de x_1, x_2, etc. salgan correctos, contando con la humedad real que llevan las materias primas, que es como las pesan las balanzas dosificadoras, habrá que multiplicar los segundos miembros de las expresiones [1], [2] y [3] por el factor:

$$\frac{100 - h_j}{100 - h'_j} \qquad [5]$$

siendo:

h_j la humedad % de entrada al molino de la primera materia j;

h'_j la humedad % de la misma al ser analizada, es decir, prácticamente cero.

3.3. Cálculo de las dosificaciones de corrección de un crudo fabricado

Aun cuando la dosificación de las primeras materias sea correcta a lo largo de la fabricación se producen variaciones en la composición de las primeras materias que, unidas a los errores producidos por el margen de error de las balanzas dosificadoras, hacen que a lo largo de varias horas, el crudo obtenido difiera, a veces sensiblemente, del que se pretendía obtener.

Sean:

D_{10}, D_{20}, D_{30}

las desviaciones hidráulica, silícica y de fundentes del crudo producido, incluido en ellas el factor de humedad [5], en el que h_j es la humedad de la mezcla medida a la entrada del molino y h'_j la humedad residual del crudo al ser analizado;

y sean:

p_0 el % de carbón seco contenido en este crudo;
p_1 el % de carbón seco valor-consigna;
h_5 la humedad de entrada de este carbón;
m el número de toneladas de crudo que se trata de corregir;
n el número de toneladas de crudo de corrección;

entonces, análogamente a lo expuesto en 3.2., las dosificaciones del crudo que va a servir para la corrección del ya fabricado serán:

$$\begin{aligned} m\cdot D_{10} + m(D_{11}\cdot x_1 + D_{12}\cdot x_2 + D_{13}\cdot x_3 + D_{14}\cdot x_4 + D_{15}\cdot x_5) &= 0 ; \\ m\cdot D_{20} + n(D_{21}\cdot x_1 + D_{22}\cdot x_2 + D_{23}\cdot x_3 + D_{24}\cdot x_4 + D_{25}\cdot x_5) &= 0 ; \\ m\cdot D_{30} + n(D_{31}\cdot x_1 + D_{32}\cdot x_2 + D_{33}\cdot x_3 + D_{34}\cdot x_4 + D_{35}\cdot x_5) &= 0 ; \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 &= 1 ; \end{aligned} \qquad [6]$$

$$x_5 = \left[\frac{m}{n}(p_1 - p_0) + p_1\right]\frac{1}{100 - h_5} = p ;$$

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

en las que, al conocer por el análisis los valores de D_{10}, D_{20}, D_{30}, p_0 y h_5 y por los de fabricación los de m, n, y p_1, el sistema de ecuaciones a resolver quedará de la forma:

$$D_{11}\cdot x_1 + D_{12}\cdot x_2 + D_{13}\cdot x_3 + D_{14}\cdot x_4 = -\frac{m}{m}\cdot D_{10} - D_{15}\cdot p\ ;$$

$$D_{21}\cdot x_1 + D_{22}\cdot x_2 + D_{23}\cdot x_3 + D_{24}\cdot x_4 = -\frac{m}{n}\cdot D_{20} - D_{25}\cdot p\ ; \qquad [7]$$

$$D_{31}\cdot x_1 + D_{32}\cdot x_2 + D_{33}\cdot x_3 + D_{34}\cdot x_4 = -\frac{m}{n}\cdot D_{30} - D_{35}\cdot p\ ;$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 - p\ ;$$

cuya resolución nos da la nueva dosificación en la alimentación de las primeras materias que corregirán el crudo ya fabricado. El sistema de homogeneización de fábrica debe mezclarlo bien.

Los valores de D_{1j}, D_{2j}, D_{3j}, D_{4j} y D_{5j} no son en realidad constantes, puesto que las primeras materias tienen variaciones en su composición química. Esto requiere un estudio previo de las oscilaciones que tienen estos valores y su incidencia en los resultados. Por ejemplo, en nuestro caso, en el que el carbón húmedo viene a representar el 8 % del crudo y teniendo este carbón un 15 % de cenizas, la incidencia de la composición de estas cenizas en el crudo —un 1,2 %— hay que considerarla, como aquí se hace, pero, una variación de composición de estas cenizas, salvo que sea muy grande —caso que no se nos ha dado—, representa una cifra mucho menor que la variación permisible en las balanzas.

Otro punto a considerar es el tiempo de respuesta del molino a una nueva dosificación. Nosotros disponemos de un molino de rodillos LOESCHE. En este molino el tiempo de respuesta es muy breve, del orden de 2 a 5 minutos. Como el tiempo mínimo de corrección que utilizamos es de 2 horas, despreciamos estos pocos minutos y no realizamos ningún tipo de corrección en el cálculo por este motivo.

Es indudable que existen procedimientos de cálculo mucho más perfectos que el que aquí se ha expuesto, que no tiene siquiera el codiciable atractivo de la originalidad, pero necesitan de computadores muchísimo más poderosos —y muchas veces más caros— que éste que actualmente poseemos.

El procedimiento es, desde luego, mucho mejor —disponiendo de más de dos primeras materias y necesitando dosificar el carbón— que la simple volumetría que se usaba antes, y la ejecución de rutina —una vez programados cuidadosamente el análisis y el cálculo— puede confiarse a personal que no posea conocimientos especiales.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es