

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de un sistema para el control de calidad en una
industria de cemento, mediante un espectrómetro de rayos X
conectado en línea con un ordenador de proceso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Puig Montraveta

DIRECTOR:

Joaquín Bermúdez Polonio

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326697140

13
660
PUI

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA CONTROL DE CALIDAD
EN UNA INDUSTRIA DE CEMENTO , MEDIANTE UN
ESPECTROMETRO DE RAYOS X CONECTADO EN LINEA
CON UN ORDENADOR DE PROCESO

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias

b1680062x
i37496992

Juan Puig Montraveta

Madrid , 1.976

Dedicado a mi esposa , Maria
Angeles , por su aliento inin-
terrumpido , y a mis hijos ,
Noemí y Francisco Javier , para
que les estimule en sus estudios.

I N D I C E

	<u>página</u>
<u>I. I N T R O D U C C I O N</u>	
1.1. EL CONTROL DE CALIDAD EN LA FABRICACION DE CEMENTO	1
1.1.1. Composición química , fases mineralógicas y nomenclatura	15
1.1.2. Métodos convencionales de control	27
1.2. OBJETIVOS	36
<u>II. P A R T E E X P E R I M E N T A L</u>	
2.1. INSTRUMENTACION Y TECNICAS EMPLEADAS	47
2.1.1. Espectrómetro multicanal de fluorescencia de rayos X	49
2.1.2. Equipo semiautomático de preparación de per- las de bórax	58
2.1.3. Equipo de preparación de muestras en forma de pastillas prensadas	64
2.1.4. Ordenador de proceso	69
2.1.5. Interfase espectrómetro-ordenador	78
2.1.6. Terminales analógicos y digitales conectados al ordenador	84
2.2. ESTUDIO CRITICO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN A LA PREPARACION DE MUESTRAS FUNDIDAS CON BORAX	89
2.2.1. Elección de la proporción muestra-fundente	92

	<u>página</u>
2.2.2. Estudio de la influencia de la dilución en los resultados analíticos	94
2.2.3. Influencia de los efectos de microheterogeneidad mineralógica e interelemental	104
2.2.4. Efecto de la temperatura . Refundición de perlas	116
2.2.5. Reproducibilidad del método de análisis	123
2.2.6. Problemas de funcionamiento del equipo de preparación de perlas de bórax	125
2.3. ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN AL METODO DE PREPARACION DE MUESTRAS EN FORMA DE PASTILLAS PRENSADAS	133
 III. <u>R E S U L T A D O S .</u>	
3.1. CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO	143
3.1.1. Elección de las radiaciones analíticas y de las condiciones de trabajo	144
3.1.2. Elección y análisis de las muestras de calibración	149
3.1.3. Modelo matemático para la calibración del espectrómetro de rayos X	152
3.1.4. Programación de la calibración en el ordenador de proceso	175
3.2. CORRELACION ENTRE LOS CONTENIDOS DE CaO y MgO	180

	<u>página</u>
3.3. REPRODUCIBILIDAD Y FIABILIDAD DEL ESPECTROMETRO	183
3.4. FILOSOFIA ADAPTADA PARA EL CONTROL DE LA CALIDAD DEL CRUDO	
3.4.1. Esquema general	189
3.4.2. Detalle de la fase analítica	192
3.4.3. Tratamiento de la información que procede del espectrómetro	196
3.4.4. Estimación de las materias primas	199
3.4.5. Actualización del estado en los silos	204
3.4.6. Cálculo de la dosificación óptima	207
3.4.7. Corrección de las básculas dosificadoras	211
3.4.8. Supervisión	215
3.5. CONTROL DE CALIDAD DE LA MOLIENDA DE CEMENTO	216
3.6. MEJORAS ADICIONALES INTRODUCIDAS EN EL CONTROL DE CALIDAD	221
3.6.1. Cierres partidos	222
3.6.2. Paso del control de calidad mediante espectrómetro-ordenador al sistema tradicional de carbonatos , y viceversa .	224
3.6.3. Modificaciones de consignas y datos acumulados	233
 IV . <u>C O N C L U S I O N E S</u>	 238
 V . <u>B I B L I O G R A F I A</u>	 247

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

#####

1.1.-EL CONTROL DE CALIDAD EN LA FABRICACION DE CEMENTO .

=====

Hablando en términos generales se puede definir el cemento como una sustancia aglomerante, que actuando sólo o mezclada con un líquido , es capaz de unir piedras o materias sólidas para dar un conjunto compacto .

Mientras hasta hace pocos años el vocablo cemento estaba principalmente limitado a los ligantes inorgánicos , en los cuales la cal era el constituyente fundamental , la extensión del campo de aplicación de los materiales plásticos en la industria de la construcción está hoy en día introduciendo varios tipos de ligantes orgánicos , a menudo denominados tambien cementos , como por ejemplo el " cemento goma " o el " cemento epoxi " .

Estos cementos orgánicos no se utilizan , en el concepto clásico , como integrantes de partes estructurales de edificios , ni para hormigonar " in situ " , ni para construcciones prefabricadas de hormigón , ni en trabajos de albañilería . Su producción y empleo son pues muy limitados .

Pero los hemos mencionado para poner de manifiesto que en la actualidad el concepto de la palabra cemento se ha ensanchado considerablemente.

El primer conglomerante o cemento conocido en la historia de la humanidad ha sido la cal . No es difícil imaginarse como pudo haber sido descubierto el mortero de cal : un campamento prehistórico en el cual se encendió fuego sobre una roca calcárea , produciéndose a continuación un aguacero inesperado , y de este modo la disgregación de los pedazos de roca recalentados , con producción de vapor de agua y de una pasta blanca ; se observó que al transcurrir el tiempo esta pasta endurecía hasta recuperar la dureza de la roca original . Así , o de manera semejante , pudo haberse descubierto el mortero de cal , miles de años antes de que se conociesen las reacciones químicas de dicho proceso (1) .

Pero la aplicación del cemento en la construcción no se desarrolló sino después de muchos siglos . En las pirámides egipcias se usaron los morteros de cal y de yeso . Si bien la caliza era más abundante que el yeso , el empleo del mortero de yeso fué más frecuente , por tener que calentar a menor temperatura la piedra de yeso . Sin embargo , las partes nobles de las pirámides , como por ejemplo las cámaras de los faraones , se construyeron con mortero de cal (2) .

Son los griegos quienes emplearon el mortero de cal , aprendiendo quizás de los persas , pero su aplicación no se extendió hasta el periodo romano .

El mortero se preparaba como ahora : apagando la cal y mezclándola con arena . El secreto de la excelente calidad del mortero romano está no en su formulación sino en su correcta puesta en obra y compactación . Aún en investigaciones recientes de obras del periodo romano se encuentran fragmentos de cal sin carbonatar (3) .

En latín decadente y en francés antiguo , la palabra " cemento " se destinó a los materiales puzolánicos que mezclados con el mortero de cal mejoraban su calidad . Más tarde su sentido cambió , significando el mortero preparado mezclando los tres ingredientes .

El mortero o cemento romano es hidráulico por sus propios componentes , pues la cal reacciona con la sílice activa de las puzolanas , dando lugar a silicatos cálcicos hidratados .

No acontece lo mismo en el mortero de cal , pues precisa del anhídrido carbónico del aire para endurecer .

Durante la Edad Media no se produjeron grandes logros en cuanto a la mejora de la calidad de los cementos y cales producidos .

El inglés John Smeaton aceptó en 1.756 la erección de un nuevo faro en Eddystone Rock , al sur de Cornwall . En su intento de buscar el

mejor mortero posible para que su obra perdurara a través del tiempo , llegó a la conclusión de que la cal hidráulica , resistente a la acción del agua , sólo podía obtenerse de una caliza que contuviera una importante proporción de materia arcillosa , permitiendo obtener " un cemento que igualaría a la mejor piedra de Portland , en cuanto a solidez y duración " (4) .

La invención del cemento portland se atribuye a Joseph Aspdin , constructor de Leeds , que lo patentó en 1.824 como producto de la calcinación de una mezcla artificial de dos componentes . Una vez puesto en obra disfrutaba de un tinte gris claro parecido a la piedra de la isla de Portland , en la costa sur de Inglaterra , que sigue denominándose " cantera inglesa " , y al producto " cemento portland " (5) .

Trabajando independientemente , el francés L.J. Vicat (6) y el holandés J.F. John (7) , llegaron a la conclusión de que , en ausencia de la arcilla en la roca caliza , se puede lograr el mismo resultado añadiendo roca arcillosa a la caliza . La composición más favorable se obtenía cuando a la caliza se le añadía de un 27 a un 30 % de arcilla .

El cemento portland se empleó únicamente , en un principio , para obras expuestas a la acción del agua , por su naturaleza hidráulica , utilizándose el mortero de cal para la obra expuesta al aire .

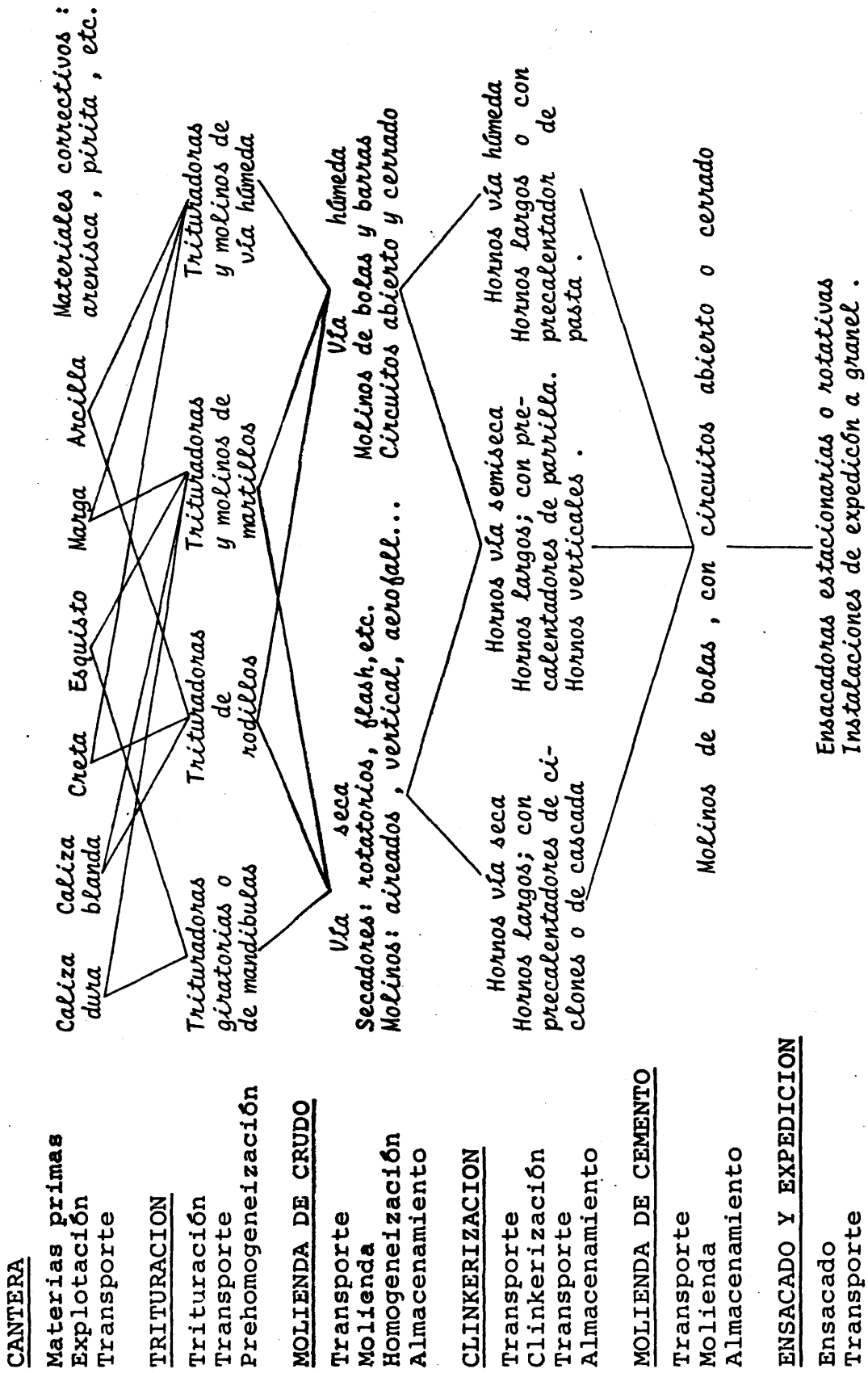
Gradualmente el cemento portland ha ido imponiéndose en cualquier tipo de construcción , a pesar de su mayor coste de fabricación , debido a su mejor calidad y regularidad , sustituyendo a los morteros de cal blanca y a los cementos naturales , aún en sus peculiares aplicaciones .

La producción de cemento portland ha crecido continuamente , habiéndose alcanzado una producción mundial , en 1.974 , de 698 millones de toneladas , de las cuales 204 millones fueron fabricadas en Europa , y de ellas 24 millones en España . Nuestro país fué en dicho año el séptimo productor mundial y se estima que nuestra capacidad de producción se habrá quintuplicado a lo largo del decenio 1.965 - 1.975 .

No es pues de extrañar que las instalaciones industriales españolas sean de las más modernas en concepción , diseño y maquinaria , poseyendo un elevado grado de automatización ; en ellas se han instalado los más eficaces sistemas de control , de calidad del producto y del proceso en sí.

En la Tabla 1 detallamos el diagrama de fabricación del cemento portland , señalándose en él , de un modo esquemático , todas las distintas posibilidades existentes , tanto en sistemas de fabricación como en instalaciones , teniendo siempre en cuenta la distinta naturaleza de las materias primas de que se dispone .

TABLA 1 ESQUEMA ILUSTRATIVO DE LA FABRICACION DE CEMENTO PORTLAND



Dos tipos fundamentales de proceso pueden emplearse : la vía seca y la vía húmeda .

El proceso de vía húmeda es utilizado cuando se dispone de materiales blandos y plásticos , fácilmente desleibles en agua , o cuando las materias primas presentan un muy elevado contenido de humedad, difícil de eliminar antes de su molienda . Su consumo térmico es muy elevado .

El material molido , o pasta cruda , se homogeneiza bien en balsas de pasta , almacenándose después también en balsas , para proceder posteriormente a ser alimentado al horno .

El proceso de vía seca se emplea cuando las materias primas son duras y poco húmedas . Si la molienda del material crudo se realiza en molinos de bolas , debe procederse a una trituration previa del material que llega de cantera , que suele presentarse en forma de bloques de tamaño excesivo , a fin de que , después del quebrantamiento secundario, previo a la molienda , quede reducido a tamaño inferior a 25 mm .

Esta operación de machaqueo se realizará en trituradoras de rodillos si el material es húmedo , plástico y pegajoso ; en trituradoras de mandíbulas fijas o giratorias si es duro y no apelmazable ; y en trituradoras o molinos de martillos o de impactos en caso intermedio .

Incluso cuando las materias primas posean escasa humedad , del 1 al 12 por ciento , el agua debe ser eliminada por evaporación , en secaderos previos o durante el proceso de molienda . El calor necesario para este proceso de secado previo puede ser obtenido de un hogar auxiliar o de los gases calientes que salen del horno .

Si la humedad es elevada , el secado previo se realiza con anterioridad a la molienda del crudo , circulando el material y los gases calientes en contracorriente , mientras que si la humedad es baja , el propio molino sirve de secadero , llevando una cámara previa de secado .

La molienda del crudo suele realizarse mediante molinos de bolas , normalmente en circuito cerrado . Si se emplea el molino Aerofall , de grandes diámetros , el propio material sirve de agente molturante . Los molinos verticales , con rodetes moledores , utilizan como única fuente calorífica los gases calientes que salen del horno , permitiendo un mayor tamaño en las materias primas a alimentar y alcanzando enormes producciones horarias , con muy bajo consumo eléctrico y escaso mantenimiento .

El material molido , polvo o harina cruda , se destina a unos silos para ser homogeneizado , después a otros de almacenaje , y finalmente es alimentado a los hornos .

Ya que la eficacia de la homogeneización del material crudo como polvo o harina es más reducida que cuando se presenta en forma de pasta , en la vía seca el material a la salida del molino debe poseer , si cabe , una dispersión menor . Ello se consigue utilizando un adecuado sistema de prehomogeneización de materias primas y/o aplicando un efectivo y rápido sistema de control de calidad del crudo a la salida del molino .

El crudo sufre a continuación el proceso de calcinación y clinkerización , ya sea en hornos de tipo húmedo , semi-seco o seco .

Se emplean hornos del sistema húmedo , de preferencia largos y con sistemas recuperadores de calor internos (cadenas , cruces , etc.) , si el material crudo a alimentar está en forma de pasta . El consumo calorífico es alto , del orden de las 1.200 a 1.500 Kcal / Kg de clinker .

Los hornos del sistema semi-seco son también útiles cuando el crudo a utilizar se obtuvo por la vía húmeda . Unos van equipados con filtros prensas que reducen la cantidad de agua de la pasta desde un 35 - 40 % hasta un 20 % , y las tortas que se obtienen son a continuación divididas y secadas en un triturador de martillos especial . Un secador de parrilla se conecta a menudo con dicho sistema .

En otros casos se les equipa con pulverizadores - secadores de pasta . Su rendimiento calorífico es muy alto y permite omitir la instalación de recuperadores de calor internos , imprescindibles en los hornos de vía húmeda .

Otra modalidad lo constituyen los hornos verticales , en los que el crudo se alimenta en forma de nódulos (con un 14 a 15 % de humedad) por la parte superior , obteniéndose el clinker en la parte inferior . Su economía es notoria , tanto en gastos de primera instalación como de mantenimiento , pero el clinker que producen es , en general , de menor calidad y regularidad .

La economía térmica de los hornos del sistema semi - seco es notoria , con respecto a los del sistema húmedo , precisando tan sólo unas 800 a 1.100 Kcal / Kg de clinker . Pero los gases que salen de dichos hornos poseen una temperatura relativamente baja y no son aptos para ser utilizados en la operación de secado previo a la molienda de crudo , como se requiere en la vía seca .

Los hornos del sistema seco son o largos y con intercambiadores de calor internos (cadenas , cruces , etc.) , a semejanza de los del sistema húmedo , o bien son más cortos y poseen intercambiadores o recuperadores de calor externos , como por ejemplo ciclones de suspensión gaseosa de 1 , 2 ó 4 etapas .

Si se utilizan precalentadores de ciclones , el material entra al horno a una temperatura de 300 a 350°C en los de una etapa , mientras que en los de dos etapas entra a 650 - 700°C , valor - que se eleva a 800 - 900°C en los de cuatro etapas . Con ello no sólo se acorta la longitud de los hornos sino que además se mejora su rendimiento térmico .

Otro tipo de precalentador es el de cascada , en el que el crudo cae a través de un tubo vertical en forma de cascada y los gases calientes del horno salen a contracorriente . El intercambio de calor no es tan eficaz .

En cualquier caso , la temperatura de salida de los gases del horno y del sistema precalentador es de 300 a 500°C , suficientemente alta para realizar el secado de las materias primas , previamente a la molienda de crudo o durante ella , sin necesidad de un hogar auxiliar .

El consumo calorífico es de 850 a 950 Kcal / Kg de clinker para los hornos largos con intercambiadores internos , y de sólo 750 a 900 Kcal / Kg de clinker , para los hornos con precalentadores externos , tipo ciclones .

Pero la investigación de nueva maquinaria sigue en marcha y si antes se redujeron las - dimensiones de los hornos al colocar los sistemas

de precalentadores o recuperadores de calor fuera del mismo , una nueva reducción cabía esperar si el proceso de calcinación se realizara también fuera del horno . Bajo este concepto y según unas primeras patentes europeas , se han desarrollado recientemente los hornos con " precalcinadores " , habiéndose construido las primeras unidades en el Japón , y están en vías de instalación algunas en Europa .

Hay varias patentes de dicho sistema , que se diferencian por la ubicación del precalcinador : en una se instalan quemadores en el ciclón de la última etapa del sistema de precalentadores ; en otra , la precalcinación se realiza en la cámara de humos , a la salida de los gases del horno . Con ello se reduce el precio de la maquinaria , la superficie de emplazamiento , el consumo térmico y se alcanzan más largos periodos de funcionamiento ininterrumpido de la instalación .

Las modernas instalaciones que se proyectan y construyen en la actualidad suelen consistir en hornos de vía seca , con precalentadores o precalcinadores , de gran rendimiento y bajo consumo térmico .

Las capacidades de producción de las nuevas unidades ha ido aumentando al transcurrir el tiempo . El horno mayor producía 500 T/día en 1.950 , alcanzaba las 1.000 T/día en 1.960 , pasando a 3.000 T/día en 1.970 , y es de esperar que antes de 1.980 se alcancen o superen las 10.000 T de clinker diarias .

El clinker es enfriado a la salida del horno , mediante enfriadores de parrilla o planetarios . El de parrilla requiere más control y mantenimiento , así como un costoso equipo de filtración , para que la instalación cumpla con las vigentes normas antipolucionantes . El planetario o de satélites consiste en unos 9 a 11 tubos enfriadores que giran solidariamente con el horno , no precisando apenas de control , pero el polvo que reintroduce al horno enturbia la zona de clinkerización del horno , dificultando la medición de la temperatura en dicha zona .

A la salida del enfriador el clinker es clasificado y la fracción superior a 25 mm es quebrantada mediante un triturador de martillos , a fin de reducirlo a un tamaño adecuado para ser alimentado a un molino de bolas que lo ha de transformar en cemento .

Moliendo el clinker con una pequeña adición de piedra de yeso , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, se obtiene finalmente el producto acabado o cemento portland . Debe evitarse que durante dicha molienda el material alcance una temperatura elevada que podría conducir a una deshidratación parcial del yeso , pasando a una forma designada como "hemi-hidrato" , $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obteniéndose un cemento que podría manifestar fenómenos de falso fraguado o fraguado instantáneo .

Tal contingencia se evita inyectando agua pulverizada en la primera y/o tercera cámaras del - molino , o empleando otros sistemas de refrigeración apropiados .

El cemento molido se envia a los silos de almacenaje , de donde se extrae para su suministro en sacos de papel o a granel .

Las características químicas y físicas - que debe cumplir el cemento portland , en todas y cada una de sus múltiples variedades , están perfectamente definidas , siendo cada vez más rigurosas , no sólo en lo referente al grado de calidad alcanzado , sino tambien en cuanto a su regularidad .

En España todo cemento normalizado , y el portland en particular , debe cumplir con las características que lo definen según la normativa vigente , el P.C.C.H.- 64 (8) . A partir del 1 de junio de 1.976 el cemento portland deberá cumplir con las especificaciones de la nueva norma , el R.C. - 75 (9) .

De ahí la gran importancia del control de calidad a lo largo de todo el proceso de fabricación del cemento portland .

* * * *

1.1.1.- COMPOSICION QUIMICA , FASES MINERALOGICAS

Y NOMENCLATURA .

Una vez que hemos expuesto a grandes rasgos el proceso global de fabricación en una industria cementera , nos entraremos en el control de calidad implícito a la misma .

Al conocimiento de los componentes del cemento , en su forma anhidra e hidratada , de los mecanismos de su hidratación y a la variación de su composición con el tiempo , se han aplicado un gran número de técnicas instrumentales : análisis mediante fotometría de emisión , de llama y de absorción atómica ; difracción y fluorescencia de rayos X ; análisis térmico (ATD , ATG , DTG) ; microscopía óptica y electrónica ; espectrofotometría de infrarrojos ; calorimetría de barrido diferencial ; etc.

A pesar de las múltiples incógnitas aún por descifrar en la Química del Cemento , existen unas normas perfectamente definidas que deben ser cumplidas por dicho material , no sólo en lo referente a su composición química y mineralógica , sino también en cuanto a sus características físicas y prestaciones que debe dar , en forma de pasta pura , mortero u hormigón (resistencias mecánicas , estabilidad de volumen , tiempo de inicio y fin de fraguado , etc.) .

Por todo ello , el químico responsable del control de calidad en una fábrica de cemento , debe definir las características físicas y químicas que deben poseer el crudo , el clinker y el cemento a producir , en función de las materias primas de que dispone , del proceso de fabricación , de la maquinaria que utilizará y de la calidad y regularidad del producto a obtener .

Lograr un crudo adecuado y constante es condición indispensable para disfrutar de un mínimo consumo energético , máxima producción , más larga marcha de funcionamiento ininterrumpido , así como para conseguir y mantener una alta calidad del cemento .

Es por ello que el control del crudo constituye la etapa decisiva en el control de calidad en una fábrica de cemento .

Disponiendo de una materia prima cuya composición sea muy cercana a la del crudo deseado , el control será tanto más fácil cuanto mayor sea su regularidad y menor el porcentaje de los materiales correctores que se precisen .

En cambio , cuando se empleen materias primas muy dispares entre sí , y cuya composición sea además poco regular , el control del crudo debe ser más sofisticado y exacto .

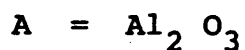
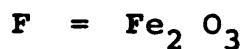
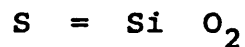
La obtención de un material de características químicas definidas (el crudo , por ejemplo) , se puede realizar mediante dosificación adecuada de sus materias primas , siempre que se conozca exactamente su composición en cada momento .

Dada la heterogénea e irregular composición de las materias primas que poseíamos en la fábrica en la que se ha aplicado este sistema de control de calidad , éste no pudo apoyarse en unas bases tan simples , sino que debió basarse en correcciones "a posteriori" , a partir de análisis del producto ya elaborado , el cual era posteriormente homogeneizado .

Dicho control se realiza analizando muestras de material crudo a la salida del molino . Las diferencias entre la composición de dicho material y la del crudo deseado o de consigna , aconsejarán la adecuada modificación de las proporciones de materias primas a utilizar . Al cabo de un tiempo prefijado , se retira una nueva muestra de material a la salida del molino , siendo analizada de igual modo y efectuando las operaciones de corrección que sean precisas en las proporciones de las materias primas . El control se da por finalizado cuando el análisis medio del material crudo a la salida del molino es idéntico a los valores de consigna , o está dentro de unos límites de tolerancia permitidos . En este momento se considera cerrado el control y se inicia el siguiente con la próxima muestra .

Tambien se retiran muestras periódicas del material crudo con que se alimenta a los hornos a fin de analizarlas y comprobar la eficacia de la homogeneización y del control de calidad de la molienda de crudo .

Los análisis químicos de crudos , clinkers y cementos , se suelen expresar en forma de óxidos , siendo costumbre simplificar su formulación y la de los compuestos más complejos , de acuerdo con las siguientes abreviaturas :



Esta terminología fué empleada por primera vez , en 1.915 , por G.A. Rankin y F.E. Wricht , para escribir más fácilmente fórmulas desarrolladas . Fueron luego generalizadas por P.H. Bates y R.H. Bogue , en 1.945 (10) .

De acuerdo con ella , el silicato bicálcico , por ejemplo , cuya fórmula química clásica es $Ca_2 Si O_4$, equivalente a $Si O_2 . 2 Ca O$, se representaría por $S C_2 (o C_2 S)$.

El análisis químico de un crudo , clínker o cemento , no se considera completo si tan sólo se expresan los porcentajes de los distintos óxidos presentes . Se acostumbra a citar también unos módulos o cocientes entre dichos óxidos : módulo de saturación en cal , módulo de sílice , módulo de alúmina , etc. . En ocasiones se citan además las proporciones de los componentes mineralógicos presentes o posibles (silicatos tricálcico y bicálcico , aluminato tricálcico y ferrito aluminato tetracálcico) , obtenidos por medición directa mediante distintas técnicas instrumentales (microscopía , DRX , etc.) o bien calculados matemáticamente .

En este último caso , para obtener las proporciones hipotéticas de los componentes mineralógicos presentes , a partir de los porcentajes de los óxidos determinados analíticamente , se aplican , entre otras , las llamadas fórmulas de Bogue (11) , que nos dan el contenido " potencial " de las fases sólidas presentes , y cuya expresión matemática , para valores del módulo de alúmina no inferiores a 0,64 , detallamos a continuación :

SILICATO TRICALCICO

$$SC_3 = 4,07x(C-c) - (7,60xS + 6,72xA + 1,43xF + 2,85xSO_3)$$

SILICATO BICALCICO

$$SC_2 = 2,870 \times S - 0,754 \times SC_3$$

ALUMINATO TRICALCICO

$$AC_3 = 2,65 \times A - 1,69 \times F$$

FERRITO ALUMINATO TETRACALCICO

$$FAC_4 = 3,043 \times F$$

En la fórmula descrita para la determinación del silicato tricálcico , hemos considerado - que :

$$C = Ca \ 0 \ total$$

$$c = Ca \ 0 \ libre \ o \ no \ combinada$$

$$C - c = Ca \ 0 \ combinada$$

El silicato tricálcico es el componente activo del cemento portland . Se encuentra en el clinker en forma de alita o silicato tricálcico con impurezas en suspensión , siendo sus propiedades poco distintas a las del silicato tricálcico

puro . Desarrolla las resistencias iniciales y posee un elevado calor de hidratación . Mantenido - largo tiempo a 1.100°C se descompone en silicato bicálcico y cal libre secundaria , llamada así en contraposición con la que se forma durante la clinkerización por defecto de temperatura o por exceso de cal .

El silicato bicálcico contribuye a aumentar las resistencias a largo plazo . Constituye la fase belita del clinker , junto con ciertas impurezas . Desarrolla un mediano calor de hidratación y por ello abunda en los cementos llamados " frios " .

El aluminato tricálcico posee un fraguado rápido y un calor de hidratación muy elevado . Contribuye a las resistencias iniciales , aunque en pequeña proporción . Exige la adición de yeso en la molienda del clinker a cemento a fin de retrasar y regular el tiempo de fraguado .

El ferrito aluminato tetracálcico se encuentra en la fase vítrea intersticial del clinker y no contribuye prácticamente a las resistencias mecánicas .

La fase celita del clinker está constituida por la suma del aluminato tricálcico más el ferrito aluminato tetracálcico .

En cuanto a los módulos , los que se emplean más comunmente son los siguientes :

Módulo de saturación en cal .

Es el cociente entre la cal presente y la máxima que admitirían los componentes básicos presentes (anhídrido silícico , óxido aluminico y óxido férrico) , para dar lugar a los componentes mineralógicos antes citados , con la formación de la máxima cantidad posible de silicato tricálcico . Para un crudo se define matemáticamente así :

$$\text{SATURACION en CAL} = \frac{C}{2,80 \times S + 1,18 \times A + 0,65 \times F}$$

Las resistencias mecánicas de un cemento portland crecen al hacerlo su saturación (y su contenido en silicato tricálcico). Pero cuando se alcanzan valores muy elevados , del orden de 1 (ó 100 %) ó superiores , se corre el riesgo de que el clinker y cemento que se obtengan posean cal no combinada o cal libre , la cual comprometerá la estabilidad de volumen del mismo , por presentar una expansión notoria durante su hidratación .

La citada fórmula puede aplicarse también a clínkeres y cementos , pero teniendo en cuenta - las siguientes circunstancias :

a) De la cal total debe descontarse la cal aportada por la adición de yeso , y teniendo en cuenta que la relación entre los distintos óxidos que componen el yeso es $\text{CaO} / \text{SO}_3 = 56 / 80 = 0,7$, a la cal total se la disminuirá en 0,7 veces su contenido en SO_3 .

b) Si en el análisis químico se ha determinado la cantidad de cal libre que presenta el clínker o cemento en cuestión , del valor de la cal total (C) debe sustraerse la cal libre (c) , siendo por tanto dicha diferencia la cal realmente combinada (C - c) .

Quando se tiene en cuenta el conjunto de ambos factores , a la expresión que resulta se le denomina módulo de combinación en cal , que matemáticamente se define así :

$$\text{COMBINACION en CAL} = \frac{\text{C} - \text{c} - 0,7 \times \text{SO}_3}{2,80 \times \text{S} + 1,18 \times \text{A} + 0,65 \times \text{F}}$$

Módulo de sílice

Es el cociente entre la cantidad de

sílice presente y la de fundentes , expresada ésta como la suma de los óxidos de aluminio y de hierro . Su fórmula es pues :

$$\text{MODULO SILICICO} = \frac{S}{A + F}$$

El valor que posee dicho módulo influye en la capacidad de encostrar , recubrir o revestir que posee el crudo . A medida que dicho módulo toma valores menores , el horno se recubre con una costra protectora más importante , alargando así la vida o duración del revestimiento refractario que protege la chapa metálica del horno . Pero a partir de determinados valores , su posterior disminución conduce a una excesiva formación de costra o revestido , capaz de ocasionar bolas y/o anillos , que limitan la producción del horno , cuando no obligan a su paro total para proceder a su eliminación .

Si su valor fluctúa frecuente y notoriamente , el revestido o costra del horno es muy importante en ocasiones y muy escaso en otras , lo que conduce a un menor periodo de utilización del revestido refractario del horno , ya que inevitablemente se producen calentones , motivados por caídas imprevistas de revestido o costra , por variación brusca de dicho módulo de sílice .

Módulo de aluminio .

Se define como tal el cociente entre -
los fundentes , o sea , entre el óxido de aluminio
y el óxido de hierro :

$$\text{MODULO ALUMINICO} = \frac{A}{F}$$

Su valor sirve de orientación acerca de
la capacidad de encostrar o revestir de un crudo ,
análogamente a lo anteriormente dicho para el mó-
dulo de sílice .

A partir de ciertos valores del módulo
alumínico , su posterior disminución permite ase-
gurar un determinado contenido máximo de aluminato
tricálcico , e incluso la ausencia total del mis-
mo , lo cual puede ser útil para la fabricación
de cementos portland especiales , como los resis-
tentes a sulfatos y aguas selenitosas .

* * * * *

Además de la composición química del crudo es también de suma importancia la composición granulométrica del mismo , ya que la calcinación y la clinkerización en el horno se realizan fundamentalmente en fase sólida , y la extensión de dichas reacciones es función directa de la superficie específica del material reaccionante .

Por ello se acostumbra a determinar la finura del crudo , expresada como porcentaje de rechazo sobre unos determinados tamices , siendo los más empleados los de 900 y 4.900 mallas/cm² , que nos permiten evaluar las fracciones superiores a 0,2 y 0,09 mm respectivamente . En ocasiones se emplean tamices aún más finos .

Por todo lo antes dicho , la toma de muestra debe ser muy bien estudiada , a fin de garantizar la representatividad de la misma , así como deben evitarse las corrientes de aire que falsearían las determinaciones granulométricas posteriores , así como la composición química de la muestra en cuestión . Las muestras medias se obtienen mediante un sistema de desmuestre continuado , que almacena pequeñas cantidades del material a la salida del molino y las homogeneiza a fin de que la muestra sea realmente representativa del periodo de molienda en cuestión .

1.1.2.- METODOS CONVENCIONALES DE CONTROL .

Ya se ha visto que el control de calidad en una fábrica de cemento se centra fundamentalmente en el control del material crudo a la salida del molino , y para que éste sea lo más eficaz posible debe disponerse de métodos rápidos para la realización de análisis químicos completos , a partir de los cuales se calcularán los módulos y/o la composición potencial .

Determinado el análisis químico medio del material en los silos y su diferencia respecto al crudo de consigna, de conocerse la composición exacta de las materias primas disponibles , el cálculo de las nuevas proporciones de las mismas para el próximo periodo se calcularía correctamente .

El análisis químico completo de un crudo mediante métodos gravimétricos y volumétricos tradicionales requiere como mínimo unas ocho horas , periodo durante el cual no se podría modificar las proporciones de las materias primas y que conducirían a la obtención de cientos o miles de toneladas de crudo incorrecto . No nos sirve este procedimiento para controlar la calidad de la molienda de crudo .

No es pues de extrañar , que en aras de una mayor rapidez en la obtención de resultados analíticos y poder modificar la dosificación de materias primas con mayor prontitud , la forma tradicional de llevar dicho control se base en la simple valoración del contenido en carbonato cálcico del crudo a la salida del molino . Es una valoración ácido-base en retroceso . Bastan 10 ó 15 minutos .

Si se dispone de sólo dos materias primas , de carbonatos muy diferenciados , la obtención de un crudo regular puede lograrse determinando el contenido en carbonato cálcico del material a la salida del molino . A partir de la diferencia entre el carbonato de la muestra y el de consigna , se modifican las proporciones de las materias primas , aumentando la proporción del material alto en carbonato si el crudo analizado nos dió un carbonato bajo y viceversa .

Al cabo de un tiempo predeterminado , se retira una nueva muestra del material a la salida del molino , cuya valoración nos inducirá a una nueva modificación , si es necesario , en las proporciones de los alimentadores de las materias primas . Una vez conseguido que el carbonato medio de las muestras analizadas sea idéntico al de consigna , o esté dentro de unos definidos márgenes de tolerancia , se dispondrá al cierre del control . La muestra siguiente dará inicio al próximo conteo o cierre .

Este sistema de control permite correcciones rápidas , a los 20 - 25 minutos de retirar la muestra . Sin embargo , el desconocimiento de la composición real de las materias primas de que se dispone en el momento de la corrección , puede inducir a acciones incorrectas , que alargarán los cierres , perturbando la regularidad del crudo con que se alimenta al horno .

Su información es escasa , ya que se limita al contenido en carbonato cálcico y se ignoran los valores que pueden alcanzar los distintos módulos . Pero a pesar de todas sus limitaciones ha sido el único sistema de control que se ha utilizado en las fábricas de cemento hasta la década del setenta , y es aún actualmente el método empleado por muchas factorías , debido a que posee un tiempo de respuesta muy corto y no precisa apenas de instrumentación ni personal especializado .

Este sistema de control es completamente inoperante en el caso de que el módulo de sílice fluctue mucho al variar las proporciones de las materias primas consumidas , así como si se utilizan tres o más materias primas distintas y de composición poco regular , debiéndose en tales casos aplicar alguna técnica convencional que nos permita la obtención de análisis químicos completos del material crudo , y cuyo logro sea rápido , exacto y reproducible .

Métodos complexométricos - colorimétricos .

Al análisis de crudos , cementos y materiales afines , se han aplicado las valoraciones complexométricas , utilizando la sal disódica del E. D. T. A. , para la determinación de ciertos elementos u óxidos , y realizando la valoración de otros mediante medidas colorimétricas , llevadas a

cabo en colorímetros o espectrofotómetros . También se han aplicado dichos aparatos para determinar más exactamente el punto de viraje de valoraciones complexométricas (12 , 13 , .. , 28) .

A pesar de las múltiples publicaciones aparecidas sobre la aplicación de dichas técnicas al control de calidad en fábricas de cemento , su introducción como método normalizado para el análisis de cementos , esto es , como normativa oficial , no se ha llevado a cabo en ningún país .

Los métodos complexométrico y/o colorimétrico-complexométrico , han reducido la duración de un análisis químico completo de un crudo a tan sólo 3 ó 4 horas , tiempo aún excesivamente largo para que permitan ser adoptados como métodos analíticos para llevar el control de calidad del proceso de la molienda del crudo .

Sin embargo , han sido útiles para complementar el método tradicional de valoración de carbonatos , permitiendo realizar análisis químicos completos de muestras medias representativas de los - cierres , comprobando que los módulos de sílice y de alúmina se han mantenido en los valores de consigna , y en caso contrario permitiendo modificar las proporciones de los materiales correctores (arenisca , pirita , bauxita , etc.) , durante el - próximo periodo , o cierre .

Espectrometría de absorción atómica .

Entre los modernos métodos de análisis , de naturaleza física , que se han aplicado al análisis de materiales y procesos industriales , está la espectrometría de absorción atómica .

Sus primeras aplicaciones se realizaron en la década de los sesenta , tomando rápidamente gran auge , en especial para el análisis de concentraciones muy pequeñas , hasta entonces difíciles de valorar con exactitud aplicando otras técnicas . Su campo de aplicación se extendió también al análisis de crudos , cementos y materiales afines - (29 , 30 , ... , 47) .

Para la realización del análisis de los materiales propios de fábricas de cemento , mediante la técnica de la absorción atómica , es indispensable una operación previa de ataque y disolución de la muestra , así como las oportunas diluciones - de la misma a fin de realizar las determinaciones de cada elemento dentro de las específicas gamas de concentraciones , propias para cada uno de ellos . Ello alarga la obtención de resultados , a la vez que puede introducir errores analíticos debidos a las sucesivas diluciones que precisa , - así como por la pequeña cantidad de muestra de que se parte , dificultando la representatividad de la misma .

El tiempo total para el análisis de un crudo , más breve que en los casos anteriores , es aún excesivamente largo , pues oscila entre una y dos horas , por lo que no es apto como método de control del proceso de la molienda del crudo .

Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

La aplicación de la técnica de los rayos X en los laboratorios de fábricas de cemento y en sus centros de investigación , se inició con estudios difractográficos aplicados al estudio de la composición mineralógica del clinker y del cemento , anhidro o hidratado , (48 , 49 , .. , 55) .

Posteriormente se vió la posibilidad de aplicar la espectrometría de fluorescencia de rayos X al análisis elemental de dichos materiales , primeras materias y crudo , primero en forma cualitativa y después cuantitativa (56 , 57 , .. , 78) .

A fines de la década del sesenta e inicios de la del setenta , se ha extendido la aplicación de la citada técnica al control de calidad en fábricas de cemento , con o sin ayuda de ordenadores (79 , 80 , ... , 106) .

Haciendo un breve repaso histórico diremos que los primeros equipos de fluorescencia de rayos X eran complejos , cuando no difíciles , en

su manejo . Para cada elemento a analizar se debían seleccionar sus particulares condiciones de análisis : elegir los adecuados cristales , colimadores y detectores , así como posicionar en sus adecuados ángulos al cristal y al detector . Para la determinación del siguiente elemento a analizar , debían modificarse todas estas variables . Su manejo quedaba reducido a personal técnico , altamente especializado .

Los nuevos espectrómetros que aparecieron posteriormente en el mercado , del tipo semi - automático , facilitaron su aplicación analítica . En ellos ya era posible seleccionar con anterioridad todas las particulares y específicas condiciones analíticas de todos y cada uno de los elementos a determinar , las cuales son memorizadas en un pequeño procesador de datos u ordenador , que lleva incorporado el espectrómetro .

El análisis aún se realiza secuencialmente , un elemento tras otro , pero de forma automática , sin necesidad de modificar los cristales analizadores , los colimadores y los detectores , así como sus respectivos ángulos de posicionado , para cada elemento a analizar ; todo ello lo efectúa el ordenador de forma automática . Dichos espectrómetros son los más adecuados, aún en la actualidad , en sus versiones modernizadas , para la realización de análisis de sustancias muy distintas , y en las que se deban determinar una amplia gama de distintos elementos .

En el caso de que se precise analizar - unos pocos y determinados elementos , en un reducido número de sustancias distintas , el equipo más recomendable es el espectrómetro multicanal simultáneo y automático , en el cual se pueden analizar a la vez hasta un máximo de 14 ó 24 elementos , según el modelo . En dichos espectrómetros existe una cámara de análisis donde se encuentran ubicados todos los colimadores , cristales analizadores y detectores (un conjunto para cada elemento a determinar) , permitiendo de esta forma el análisis simultáneo de todos los elementos . Cada conjunto se ve complementado con la correspondiente parte electrónica , constituyendo el canal de análisis , y permitiendo la salida de datos diferenciada para cada elemento a analizar , operación que se realiza a través de una máquina de escribir .

En estos espectrómetros multicanales automáticos , una vez seleccionadas las particulares condiciones de análisis , en función de los materiales y elementos a analizar , su manejo puede ser realizado por personal sin gran especialización . Ya que todos los elementos se analizan simultáneamente , el tiempo de análisis es mínimo , y definido por el del elemento que requiere una duración mayor .

Los resultados analíticos se expresan en forma de cuentas o impulsos detectados , pero si se posee un procesador de datos , se pueden obte-

ner directamente expresados en forma de concentraciones porcentuales .

A partir del análisis químico completo del crudo deben calcularse los módulos y/o los componentes mineralógicos . Teniendo en cuenta las toneladas producidas y las proporciones de materias primas consumidas , el control de calidad - debe conducir al cálculo de las nuevas proporciones de materias primas con que alimentar al molino de crudo durante el próximo periodo .

Todas estas operaciones , entretenidas cuando no difíciles , requieren la ayuda de un ordenador , si deseamos obtener el máximo rendimiento a los rápidos resultados analíticos que nos proporciona el espectrómetro . Dicho ordenador puede sustituir ventajosamente al propio procesador de datos que suele llevar incorporado el espectrómetro multicanal , poseyendo una mayor memoria para el almacenamiento de datos , permitiendo aplicar un mayor número de curvas de calibración y realizar , además , otras operaciones de interés .

Para la preparación de muestras de materiales pulverulentos que deban someterse a análisis por fluorescencia de rayos X , existen dos procedimientos , que conducen a la obtención de pastillas prensadas o a la de perlas fundidas . La elección de una u otra técnica de preparación de muestra está condicionada por la naturaleza de las materias a analizar .

1.2.- O B J E T I V O S .

=====

Antes de exponer los fines que nos propusimos con la aplicación del sistema de control de calidad que describimos en esta memoria , es necesario conocer el campo de aplicación del mismo y el curso de su historia desde su puesta en servicio hasta la actualidad .

En la fábrica de Cementos Molins S.A. , sita en San Vicens dels Horts , lugar donde se ha aplicado prácticamente este nuevo sistema de control de calidad , se han instalado las siguientes líneas de producción de cemento portland :

a.- En 1.943 empieza a funcionar un horno de 25 m de longitud y 2 m de diámetro , en vía seca , siendo posteriormente alargado a 50 m en 1.956 , alcanzando una producción de clinker de 70 T / día . En 1.970 se desguazó .

b.- La segunda línea la constituye un - horno Miag , de 50 m de longitud y 2,5 m de diámetro , asimismo en vía seca, instalado en 1.954 , siendo modernizado en 1.973 con la instalación de un sistema precalentador de ciclones de dos etapas , una torre de refrigeración de gases y un filtro electrostático , alcanzando una producción máxima de clinker de 180 T / día .

Ambas líneas se alimentaban del crudo procedente de un molino de bolas , cuya producción alcanzaba valores de 15 T / h , siendo posteriormente homogeneizado y almacenado en 10 silos de pequeña capacidad .

c.- En 1.965 se puso en marcha la línea III compuesta por : un molino de crudo de 70 T / h ; un sistema de homogeneización de crudo (4 silos) y de almacenaje (2 silos de gran capacidad) ; un horno rotatorio de 106 m de longitud y 4,25 m de diámetro , de vía seca , con precalentador de ciclones de dos etapas , electrofiltro , enfriador de satélites y una producción de 900 T de clinker diarias ; molino de cemento , en circuito cerrado , con enfriador de cemento y electrofiltro , de 50 T / h de capacidad ; una batería de silos de almacenaje de cemento con los sistemas de expedición en sacos y a granel correspondientes .

El sistema de control de calidad de la molienda de crudo estaba fundamentado , como era tradicional , en la valoración del contenido en carbonato cálcico de muestras extraídas a la salida del molino . Las materias primas empleadas eran caliza y una arcilla del cuaternario , denominada arcilla viña . Con sólo dos primeras materias y una producción no muy elevada , dicho sistema de control funcionaba relativamente bien .

d.-Se estudió la puesta en servicio de una nueva línea de fabricación de cemento portland , la línea IV , gemela a su predecesora , con lo que se doblaba prácticamente la capacidad de producción de la fábrica . Ello obligaba a doblar la capacidad de los silos de almacenaje de crudo y parecía aconsejable , para mantener la calidad y regularidad del cemento fabricado , instalar un sistema de prehomogeneización de materias primas o doblar la capacidad del sistema de homogeneización de crudo . Asimismo , el mayor consumo de materias primas obligaría a emplear otro tipo de arcilla , la del terciario o plástica , debido a la escasez de la empleada hasta entonces , aunque ello comportase consumir un material corrector rico en sílice , tipo arenisca , para permitir mantener el módulo de sílice deseado , a pesar de utilizar un nuevo material bajo en dicho módulo (la arcilla plástica) .

Ahora bien , ante la dificultad de llevar el control de calidad de la molienda de crudo mediante valoración del contenido en carbonato cálcico al utilizar tres materias primas (la caliza , los dos tipos de arcilla y la arenisca) , se consideró oportuno investigar acerca de la aplicación de un nuevo sistema de control de calidad , adecuado a las nuevas necesidades . Si el mismo fuese rápido , exacto y eficaz , podría evitar la inversión económica que requeriría la instalación de la nave de prehomogeneización de materias primas o el nuevo sistema de homogeneización de crudo .

Fué bajo estas premisas , científica , tecnológica y económica , por lo que se consideró como sistema ideal para llevar el control de calidad de la molienda de crudo el constituido por el análisis mediante un espectrómetro multicanal de fluorescencia de rayos X , de muestras preparadas en forma de perlas de bórax , y con tratamiento de la información por un ordenador de proceso . La Espectrometría de Rayos X , según se señaló en la Sección 1.1.2 , parecía ser la técnica analítica más idónea .

Su puesta en servicio coincidió con el arranque de la línea IV , en la que se ahorró la instalación de la prehomogeneización de las materias primas y el doblar la capacidad del sistema de homogeneización de crudo , con lo que la inversión y el tiempo de puesta en funcionamiento se redujeron sustancialmente .

En un principio se emplearon tan sólo dos materiales , caliza y arcilla-caliza (con predominio casi exclusivo de la arcilla del cuaternario) , definiendo el crudo de consigna o deseado mediante la fijación del módulo de saturación en cal , de manera análoga , si bien mucho más completa , a como hasta entonces se había definido el crudo a través de un determinado contenido en carbonato cálcico .

Más adelante , se consumirían cantidades cada vez más importantes de arcilla del terciario o plástica , lo que requirió el uso de arenisca , como material corrector . Entonces se pudo definir con mayor exactitud el crudo deseado al fijar los valores de consigna del módulo de saturación en cal y el módulo de sílice , pues se disponía de tres materias primas , dos fundamentales y una correctora .

Poco después se inició el empleo de un nuevo material corrector , las cenizas de pirita tostada , a fin de aumentar el contenido en óxido férrico de nuestro crudo , clinker y cemento . Con el empleo de cuatro materiales distintos , el crudo de consigna podría definirse por tres de sus módulos : el de saturación en cal , el de sílice y el de alúmina , lo que equivale a tener asimismo delimitados los cuatro óxidos fundamentales (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) .

Con ello se consiguió no sólo alcanzar sino superar el nivel de calidad y regularidad que caracterizaban a nuestros productos hasta entonces , a pesar de existir un único sistema de homogeneización de crudo para las líneas de fabricación III y IV, y de haber doblado el número de materias primas utilizadas , al emplear como materiales correctores a la arenisca y la pirita .

e.- En 1.974 se puso en funcionamiento la línea V , constituida por : trituración secundaria en fábrica , con un triturador de martillos para la arcilla viña y la caliza, y un triturador de rodillos para la arcilla plástica , con producción total horaria de 400 T de mezcla ; una nave de almacenaje y - prehomogeneización de la arcilla-caliza ; un molino de crudo , de 200 T / hora ; un sistema de homogeneización de crudo y otro de almacenamiento ; un horno rotatorio , de 5,25 m de diámetro y 78 m de longitud , con recuperador de calor de ciclones de cuatro etapas , torre de refrigeración de gases y electrofiltro , con un rendimiento en clinker de 2.650 T / día ; dos molinos de cemento , cada uno de 100 T / hora ; las instalaciones de cantera , ensilado de cemento y expedición del mismo , en sacos y a granel . (121) .

Desde la puesta en marcha de la línea V , la capacidad total horaria de los molinos de crudo a controlar es de unas 350 T , pudiéndose alcanzar producciones diaras de unas 8.500 T . Desde la aplicación del sistema de control de calidad que describimos en esta memoria , se han fabricado unos 9.000.000 T .

Las mejoras que deseábamos introducir fueron fundamentalmente las siguientes :

1.- Perfecta definición del crudo a obtener , o crudo de consigna , a través de sus módulos de saturación en cal , de sílice y de alúmina .

Con anterioridad , el crudo de consigna sólo podía definirse a través del contenido en carbonato cálcico , sin poder concretar módulo alguno . Al definir mejor el objeto a conseguir , éste se alcanzará con mayor exactitud , si se dispone de los medios necesarios .

2.- El producto obtenido en la molienda de crudo sería perfectamente conocido , al analizarlo mediante un espectrómetro multicanal de rayos X , con obtención de las concentraciones y módulos con ayuda de un ordenador de proceso . A partir de los valores de consigna y de los realmente alcanzados , sería factible efectuar las modificaciones oportunas para alcanzar la calidad deseada .

3.- Las correcciones de las dosificaciones de las distintas materias primas que se utilizan podrían realizarse de forma más científica , al disponer del análisis de la muestra del molino , de la composición media del material en los silos y de la estimación de la naturaleza de las materias primas , en cualquier momento .

Cuando tan sólo se efectuaba la valoración del contenido en carbonato cálcico las bases de cálculo eran mucho más inexactas , al partir de un análisis más limitado , de una composición media del material en los silos calculada como carbonato medio , y una estimación organoléptica de las materias primas a emplear .

4.- Se podría automatizar la modificación de los potenciómetros reguladores de la alimentación de las materias primas , que serían calculados por el ordenador , y además posicionados en los valores estimados . Un programa de supervisión efectuaría comprobaciones periódicas del posicionado de los potenciómetros , modificándolos si fuera preciso .

Con el sistema tradicional de carbonatos , las modificaciones debía realizarlas el personal encargado de los molinos , por indicación del responsable del control de calidad . Esta información entre dos - personas solía dar lugar a errores o retrasos .

5.- La implantación del sistema de control propuesto permitiría el empleo de las materias primas más abundantes , así como el consumo de materiales - correctores necesarios en situaciones concretas .

Con el control de carbonatos no pueden resolverse situaciones como la descrita , al no tener - información alguna acerca de la variación de módulos que acontece al variar la naturaleza de las materias primas utilizadas .

6.- Podría modificarse la calidad o tipo de cemento a obtener , cambiando las características o módulos del crudo de consigna , ya que el propio - sistema calcularía las nuevas proporciones de materias primas necesarias , de acuerdo con las estimaciones de las mismas .

Ello era muy difícil , cuando no imposible , con el método tradicional de valoración del contenido en carbonato cálcico , pues no permitía información alguna acerca de los módulos del crudo .

7.- Podrían efectuarse análisis horarios completos de muestras de crudo de la alimentación a horno , que nos permitirían conocer si el control de la molienda y el sistema de homogeneización había - funcionado adecuadamente . Estos análisis nos darían la composición química completa de cada muestra , además los módulos correspondientes , así como el teórico contenido en carbonato cálcico , mientras que el método tradicional sólo nos permitiría determinar el carbonato de la muestra .

8.- Aprovechando las posibilidades del ordenador , se podría tener un exhaustivo resumen diario de todo el control de calidad , con expresión de los valores medios , máximos , mínimos y desviación estándar , tanto de las muestras procedentes de la molienda , como de la alimentación a hornos .

9.- La mayor regularidad del crudo nos permitiría una gran regularidad y elevada calidad en el cemento obtenido , así como una mayor duración de marcha ininterrumpida de los hornos , con una notable disminución del consumo energético .

10.- El control de calidad de la molienda de cemento podría mejorarse , al poder regular exactamente la dosificación de yeso en la misma , a fin de

alcanzar un valor constante en el contenido en anhídrido sulfúrico , a pesar de las posibles variaciones en la composición de la piedra de yeso . Bastaría efectuar análisis frecuentes de muestras de yeso , preparadas en forma de pastilla prensada , mediante la fluorescencia de rayos X .

Con lo que acabamos de exponer creemos haber justificado suficientemente el considerable interés , tanto tecnológico como económico , que presentaba el abordar la elaboración de un sistema de control de calidad que posibilitase la consecución del ambicioso programa previsto .

La aplicación de dicho sistema ha tenido lugar en la fábrica de CEMENTOS MOLINS S.A. , sita en la provincia de Barcelona . La puesta en marcha se realizó en 1.970 , disponiendo en aquel entonces una capacidad de producción anual de 800.000 T de cemento , y continua aplicándose en la actualidad , con una producción anual muy superior , que alcanza las 1.700.000 T . Lleva en funcionamiento más de 51.000 horas efectivas de trabajo .

Como se ha dicho , decidimos como método de análisis más idóneo el basado en la espectroscopia de fluorescencia de rayos X , con preparación de muestras en forma de perlas de bórax para el control de calidad del crudo , y en forma de pastillas prensadas para el control de calidad del cemento , y como método alternativo para el control de crudo , en caso de ave-

ría en el sistema de preparación de perlas .

La interpretación de los resultados analíticos que nos proporciona el espectrómetro es realizada por un ordenador de proceso o industrial , que nos ha permitido cerrar el bucle del control de calidad y automatizar el proceso productivo .

Describiremos primeramente la instrumentación que utilizamos así como la filosofía aplicada en la realización práctica del control de calidad , haciendo especial hincapié en la progresiva puesta en marcha de las distintas etapas de dicho control , - hasta alcanzar finalmente el automatismo total del mismo .

Tambien se expondrán las dificultades , de concepción y de funcionamiento , que han surgido durante el periodo de funcionamiento ininterrumpido a que ha sido sometido el sistema , así como las mejoras o modificaciones que hemos ido introduciendo a lo largo de dicho periodo .

Tambien serán comentadas las ventajas obtenidas con la aplicación de este nuevo sistema de control , tanto en lo referente a la mejor y más constante calidad alcanzada , como en la mayor regularidad de funcionamiento del proceso y el menor consumo calorífico del mismo .

II . P A R T E E X P E R I M E N T A L

#####

2.1.- INSTRUMENTACION Y TECNICAS EMPLEADAS .

=====

Para analizar por espectroscopia de fluorescencia de rayos X las materias primas y los productos elaborados en las fábricas de cemento , pueden prepararse las muestras bajo forma de perla fundida de bórax o como pastilla prensada .

Iniciamos el control de crudo aplicando la primera de las citadas técnicas de preparación de muestra , debido a la especial naturaleza de nuestra materias primas y a las variaciones mineralógicas que presentan .

Después empleamos la técnica de la pastilla prensada para el análisis de cemento , y por disponer de una técnica de alternativa para el análisis del material crudo para situaciones en que el sistema de preparación de muestras en forma de perlas estuviese averiado .

Los datos analíticos que nos proporciona el espectrómetro , en forma de intensidades o cuentas detectadas , se transmiten a un ordenador de proceso que las convierte en porcentajes de los elementos analizados , expresados en forma de óxidos , a partir de las correspondientes curvas de calibración . Finalmente , realiza los cálculos oportunos para modificar de forma automática las proporciones de las materias primas a dosificar en la molienda de crudo .

Fué preciso conectar al ordenador una serie de señales del proceso , a fin de permitir la total automatización del control de calidad , así como para que el ordenador pudiera conducir ciertas máquinas o instalaciones del proceso de fabricación .

Los distintos equipos o máquinas que constituyen el conjunto de la instrumentación empleada son los siguientes :

Espectrómetro automático multicanal de fluorescencia de rayos X .

Equipo semiautomático de preparación de perlas de bórax .

Molino oscilante de aros y equipo -
semiautomático de preparación de -
pastillas prensadas .

Ordenador de proceso .

* * *

2.1.1. - ESPECTROMETRO MULTICANAL DEL FLUORESCENCIA

DE RAYOS X .

Es un espectrómetro automático multicanal o simultáneo , modelo P W - 1 2 7 0 , suministrado por N. V. Philips' Gloelampenfabrieken de Eindhoven , Holanda .

Instalado y puesto en marcha en setiembre de 1.970 , lleva más de 50.000 horas de funcionamiento , utilizando en la actualidad el sexto tubo de emisión de rayos X , cuyas características señalaremos más adelante .

Permite el análisis simultáneo de hasta un total de 14 elementos , analizando en la actualidad seis . Su reproducibilidad y exactitud son los que la técnica permite , en su versión más depurada . El tiempo de análisis es muy corto , aún empleando el método de análisis relativo que describiremos en esta sección , no alcanzando los tres minutos .

Una vez ajustado , el ciclo analítico lo realiza automáticamente , siendo de fácil manipulación , con la seguridad de obtener resultados analíticos fiables .

En su versión original , el espectrómetro poseía un pequeño procesador de datos que permitía transformar las cuentas o intensidades de radiación , en concentraciones de los elementos analizados , previa obtención de las pertinentes curvas de calibrado .

Debido a la pequeña capacidad del procesador de datos , en él sólo podían almacenarse las curvas de calibración de tres distintas clases de material a analizar , disponiendo a tal fin de tres programas de trabajo distintos , cada uno de los cuales permitía una específica forma de análisis y aplicaba una curva de calibración determinada .

En nuestro caso , deseando utilizar además un ordenador de proceso o industrial , consideramos innecesaria la presencia en el espectrómetro de dicho procesador de datos , y el equipo que adquirimos no disponía de tal elemento .

Conectamos la salida de datos del espectrómetro al ordenador de proceso , de gran capacidad , pudiendo disponer de tantas curvas de calibración como nos permiten codificar los cinco dígitos de que dispone el número de muestra que se puede atribuir a la muestra analizada . Por lo tanto , nos es posible disponer de hasta 100.000 curvas de calibración , pudiendo ser almacenadas en la memoria del ordenador . Es obvio decir que el número de materiales distintos que debemos analizar es muy inferior.

Los métodos de análisis que pueden emplearse en un espectrómetro multicanal automático son los siguientes : absoluto , relativo , relativo teniendo en cuenta el fondo y monitor .

En el método absoluto se fija la duración del análisis en función de la precisión deseada , que es proporcional a la raíz cuadrada del número de impulsos detectados . El tiempo de análisis es único y constante para todos los elementos , obteniéndose un grado de precisión muy variable para los distintos elementos analizados , ya que el número de cuentas o impulsos depende en gran parte de la concentración del elemento en la muestra analizada .

Frente a la gran rapidez que dicho método presenta debe tenerse en cuenta que precisa realizar frecuentes comprobaciones de las calibraciones utilizadas y/o sustitución de las existentes por otras nuevas , debido a la variación de la potencia emitida por el tubo de rayos X con el transcurso del tiempo .

El método relativo consiste en analizar - en primer lugar una muestra patrón o sintética , a fin de obtener un prefijado número de cuentas o impulsos , opcional para cada elemento o canal . El tiempo precisado para totalizar las cuentas previamente prefijadas para cada elemento en la muestra patrón , se convierte en el tiempo de análisis de dicho elemento en la muestra desconocida .

El espectrómetro permite aplicar dicha técnica como método habitual de trabajo . Así , al colocar la muestra objeto de análisis en el sistema presentador de muestra y pulsar la tecla de inicio del ciclo analítico , éste se inicia de inmediato , ya que la muestra patrón de vidrio se encuentra bajo acción de los rayos X . Simultáneamente realiza el prevacío y vacío pertinentes para poder analizar después la muestra objeto de estudio . Una vez alcanzadas en la patrón de vidrio las cuentas prefijadas , en todos y cada uno de los elementos a analizar , el dispositivo presentador de muestras gira posicionando la muestra desconocida bajo la acción de los rayos X , iniciando el análisis de la misma , durante un tiempo igual al precisado para totalizar el número de cuentas prefijadas en la muestra patrón de vidrio, para cada elemento a analizar.

Una vez finalizado el ciclo analítico , el equipo emite los resultados a través del teletipo o máquina de escribir del propio espectrómetro , mientras gira de nuevo el sistema presentador de muestras a fin de posicionar la muestra patrón de vidrio bajo rayos y permitir retirar el portamuestras con la muestra analizada .

Por ello , el tiempo total de análisis es ligeramente superior al doble del requerido cuando se aplica el método absoluto .

Además , mantiene la validez de las curvas de calibración durante periodos de tiempo mayores , a pesar del natural envejecimiento del tubo emisor de rayos X .

El método relativo teniendo en cuenta el fondo es análogo al anterior y se aplica para la determinación de aquellos elementos en los que el fondo es parte muy importante del pico , como por ejemplo en el análisis del magnesio . En tales casos sólo es proporcional a la concentración del elemento a analizar la diferencia entre la intensidad de fluorescencia del pico y el fondo , valor que es calculado y tenido en cuenta por el propio espectrómetro cuando trabaja con este método .

El método monitor consiste en establecer como tiempo de análisis el requerido para contabilizar un predeterminado número de cuentas o impulsos en un elemento dado , ausente en la muestra a analizar , y que puede encontrarse , por ejemplo , en el portamuestras . Puede utilizarse a tal fin , para el análisis de cementos , una arandela de cobre en el propio portamuestras . Evita el problema de calibrado frecuente motivado por el lógico envejecimiento del tubo de rayos X , sin necesidad de requerir un tiempo de análisis doble del precisado por el método absoluto , como acontece con el método relativo , si bien obliga, en cambio, a emplear un canal suplementario para la determinación exclusiva del elemento monitor .

En nuestro sistema de control de calidad utilizamos el método relativo respecto a una muestra patrón de vidrio , como técnica habitual de análisis , ya que si bien precisa de un tiempo doble de análisis no nos obliga a sacrificar un canal para la determinación del elemento monitor ni a realizar frecuentes calibraciones .

La muestra patrón de vidrio , suministrada por el propio fabricante del espectrómetro , mantiene sus cualidades con el tiempo durante , al menos , tres o cuatro años . Sin embargo , debido a su especial elaboración, (ver sección 3.1.3.) , no da el mismo número de cuentas o impulsos en sus dos caras , por lo cual si se le da la vuelta precisará ineludiblemente efectuar una nueva calibración .

Los elementos que determinamos inicialmente fueron : calcio , hierro , aluminio , silicio y magnesio . Al cabo de un año se instaló el sexto canal para la determinación de azufre en clínkeres y cementos . Posteriormente eliminamos la determinación de magnesio y en su lugar determinamos potasio .

Cada canal sirve para analizar un determinado elemento , y se pueden regular sus más apropiadas condiciones de trabajo , no sólo eligiendo los adecuados cristales , colimadores y detectores , con sus correspondientes ángulos de posicionado , sino también realizando una discriminación electrónica de altura de impulsos , independientemente para cada uno de los canales de análisis .

La cámara de análisis contiene los colimadores , cristales y detectores necesarios para cada uno de los elementos a analizar . Debido a la notoria influencia de la dilatación térmica en la familia de planos cristalinos del cristal analizador , las variaciones de temperatura ambiental deben mantenerse dentro de muy estrechos límites . La estabilidad de la temperatura de la cámara de análisis , con dispersión menor a 1°C , se consigue mediante un dispositivo electrónico .

Tambien se controla automáticamente la densidad del gas que alimenta a los contadores proporcionales de flujo de cada canal . Dispone , además , de un sistema automático de corrección del tiempo muerto del detector.

Al objeto de que nos sirva de referencia en la discusión que hacemos a lo largo de la memoria , en la Figura 1 se detallan las partes principales del sistema presentador de muestras y de la cámara de análisis del espectrómetro . Los números representan a :

- 1.- Tapa del sistema portamuestras .
- 2.- Pistones para elevar el portamuestras .
- 3.- Copa que sostiene el portamuestras .
- 4.- Portamuestras .
- 5.- Plato portamuestras , para la presentación de muestras .
- 6.- Soporte del portamuestras , en posición de análisis .

- 7.- Unión entre la cámara del tubo de rayos X y la cámara de análisis .
- 8.- Parte superior de la cámara de análisis .
- 9.- Parte inferior de la cámara de análisis .
- 10.- Cámara del tubo de rayos X .
- 11.- Tubo de rayos X .
- 12.- Ventana que permite el paso de la radiación a la cámara de análisis .
- 13.- Ventanas de mylar , que permiten el paso de la radiación .
- 14.- Orificios para instalar los detectores de centelleo .
- 15.- Detectores de centelleo .
- 16.- Colimador primario .
- 17.- Cristal .
- 18.- Detectores de flujo .
- 19.- Colimadores secundarios , para los detectores de centelleo .
- 20.- Ajustes de los ángulos de los cristales y los detectores .
- 21.- Cubierta de cierre , de plomo , a emplear cuando no se emplean detectores de centelleo .

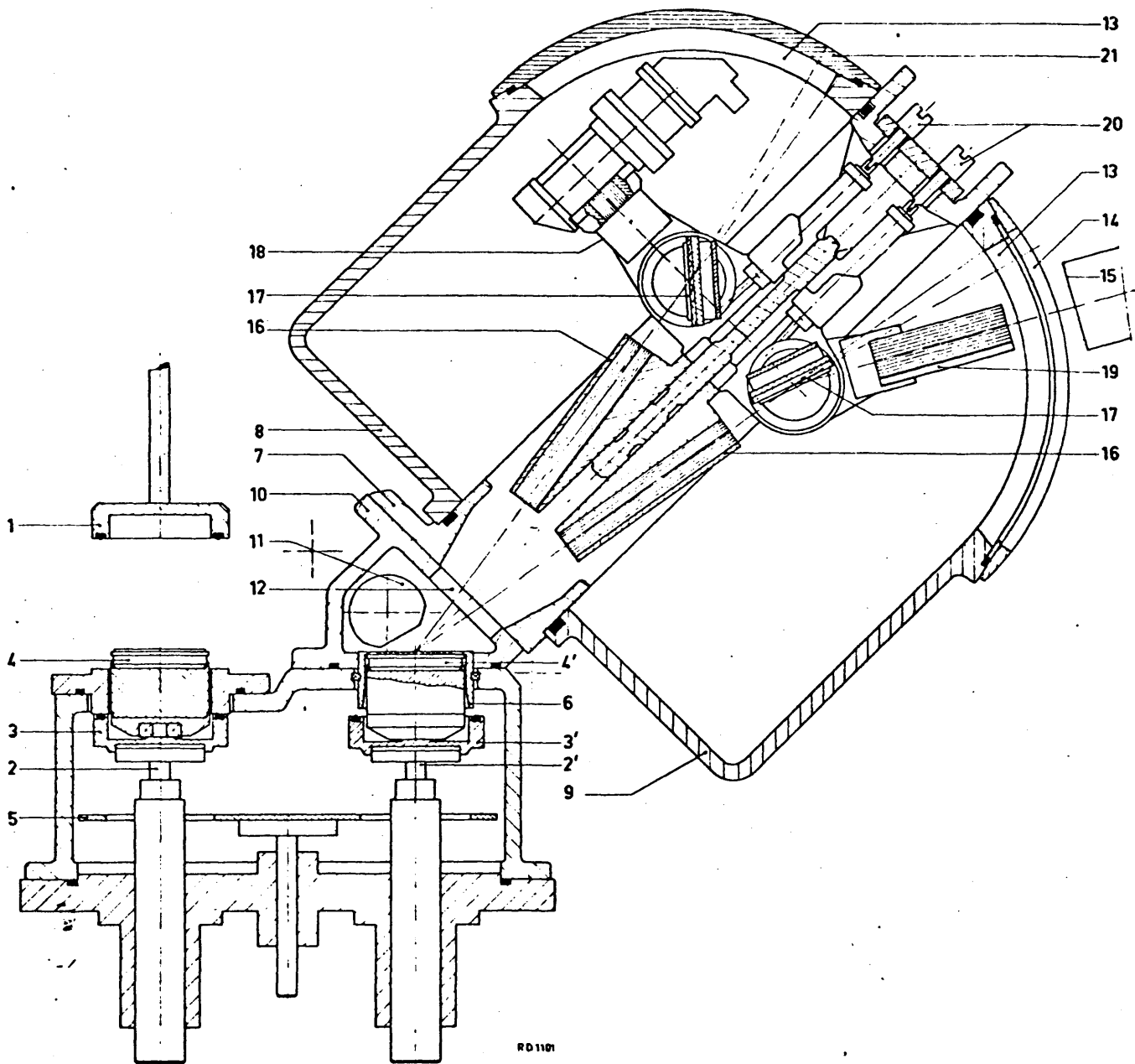


FIGURA 1 .- Esquema general del sistema presentador de muestras y de la cámara de análisis del espectrómetro multicanal de fluorescencia de rayos X .

2.1.2.- EQUIPO SEMIAUTOMATICO DE PREPARACION DE

PERLAS DE BORAX .

La necesidad de utilizar la técnica de preparación de muestras en forma de perlas de bórax , en lugar de la de pastillas prensadas , se debe a los deseos de eliminar una serie de efectos nocivos que pueden falsear los resultados analíticos , que reciben la denominación genérica de " efectos de matriz " , y de los cuales nos ocuparemos extensamente a continuación (107 a 110) .

a.- Efectos mineralógicos , motivados porque los distintos materiales presentes en las muestras a analizar posean distinta composición mineralógica , lo que influye en los resultados analíticos obtenidos . Por tal motivo , muestras que posean un mismo porcentaje de anhídrido silícico nos proporcionarán un número distinto de cuentas o impulsos según que la sílice se halle en forma de cuarzo o sílice libre (como ocurre en las areniscas) o se presente en forma de silicatos (en el caso de las arcillas) .

b.- Efectos granulométricos , ya que el tamaño de las partículas modifica los resultados analíticos que nos proporciona el espectrómetro , pues hace variar el rendimiento de la radiación de fluorescencia emitida que aumenta , en general , conforme disminuye el tamaño de las partículas , y que es diferente según sea la dureza de la partícula-

la , consiguiéndose una emisión de intensidad constante a partir de un determinado valor del tamaño de grano , como se describe en la Sección 2.2.3.

c.- Efectos de " almohadillado " , que se producen cuando se prensa una muestra constituida por materiales de muy distinta dureza , ya que los más blandos tienden a rodear a los más duros . Ello contribuye a introducir microheterogeneidad en la muestra , así como efectos adicionales de absorción para una determinada radiación .

d.- Los efectos interelementales se manifiestan por una variación en la emisión de radiaciones características para una misma concentración de un elemento dado , en función de la variabilidad de las concentraciones de los demás elementos presentes . Estos efectos interelementales son de escasa o nula importancia en los análisis de crudos , debiéndose sólo tener en cuenta , si existiese , la interacción entre el potasio y el calcio , como se desprende de la sección 2.2.3.

Todos estos efectos se pueden presentar cuando las muestras se preparan en forma de pastillas prensadas , y son tanto más importante cuanto mayor es el diámetro medio del material analizado , pero se minimizan o anulan cuando se aplica la técnica de preparación de muestras en forma de perlas de bórax , o de otro fundente ; es decir , muestras en disolución sólida .

La preparación de muestras , mediante la técnica de fusión con bórax , se realiza en un equipo semiautomático suministrado por Philips , siendo el modelo P W - 1 2 3 4 .

Dicho equipo fué concebido para facilitar la preparación de perlas de bórax en muestras que deban ser analizadas por fluorescencia de rayos X , de materiales pulverulentos tales como calizas , arcillas , bauxitas , areniscas , crudos , clínters , cementos , escorias , etc. . De fácil manipulación , es adecuado para llevar el control de calidad de un proceso continuo .

Es la versión simplificada de una máquina totalmente automática que se desarrolló con anterioridad (111 y 112) , cuya finalidad era la de automatizar por completo la preparación de muestras en forma de perlas de bórax en los materiales a analizar en la industria cementera , que además introducía las perlas preparadas en el espectrómetro sin necesidad de intervención humana .

La muestra se coloca sobre un crisol de aleación de platino , y sufre un proceso de calcinación previa , calentándose por inducción de alta frecuencia . Mediante esta operación se consigue la eliminación de $S O_2$, $C O_2$, $H_2 O$, etc. , y la oxidación de los elementos metálicos , evitando que durante la fusión pasen a la aleación de platino , acortando la vida del crisol .

A continuación se vierte una determinada cantidad de material fundente , bórax en nuestro caso , y se procede a la fusión completa de la mezcla , hasta obtener una homogeneidad total del fundido , el cual es finalmente enfriado , al aire en un principio y después sometido además a una descarga eléctrica de alta tensión , que ayuda a despegar la perla formada y evitar que se rompa , ya que el fenómeno de la adhesión de la perla de bórax en el crisol de platino es esencialmente de naturaleza electroquímica , obteniéndose así una perla entera y apta para ser directamente analizada .

Un sistema de transporte , mediante succión de la perla por vacío , permite retirarla , aún caliente , y colocarla en un adecuado portamuestras para ser en él introducida en el espectrómetro para su análisis .

El tiempo preciso para cada una de las fases de preparación (calcinación , precalentamiento , fusión , enfriamiento y chisporroteo) se puede fijar voluntariamente y mantenerlo siempre constante , mediante temporizadores adecuados programados previamente . El ciclo completo de la preparación de muestra es relativamente rápido no precisando de más de 6 a 8 minutos .

Hemos simplificado la versión original del sistema de preparación de perlas , suprimiendo los dispositivos de pesada automática de muestra y de bórax , por entender que el tiempo que precisa la limpieza de los embudos de dosificación corres-

pondientes era superior al requerido para realizar una pesada exacta , en una balanza analítico monoplato .

Asimismo hemos modificado la posición del brazo de chisporroteo , de forma que los gases que se producen durante la fase de fusión no se condensen sobre dicho dispositivo , causando problemas .

En la Figura 2 se muestra un esquema global del equipo descrito , el cual utilizaremos de referencia en la exposición posterior, y que consta de :

- 1.- Amperímetro .
- 2.- Bobina inferior .
- 3.- Crisol de aleación de platino .
- 4.- Bobina superior .
- 5.- Aparato de chisporroteo .
- 6.- Pies de sujección del crisol .
- 7.- Pulsadores de calcinación , fusión y vacío .
- 8.- Regulador de la tensión de calcinación .
- 9.- Regulador de la tensión de fusión .
- 10.- Temporizador de la calcinación .
- 11.- Temporizador de la fusión .
- 12.- Temporizador del chisporroteo .
- 13.- Fusibles .

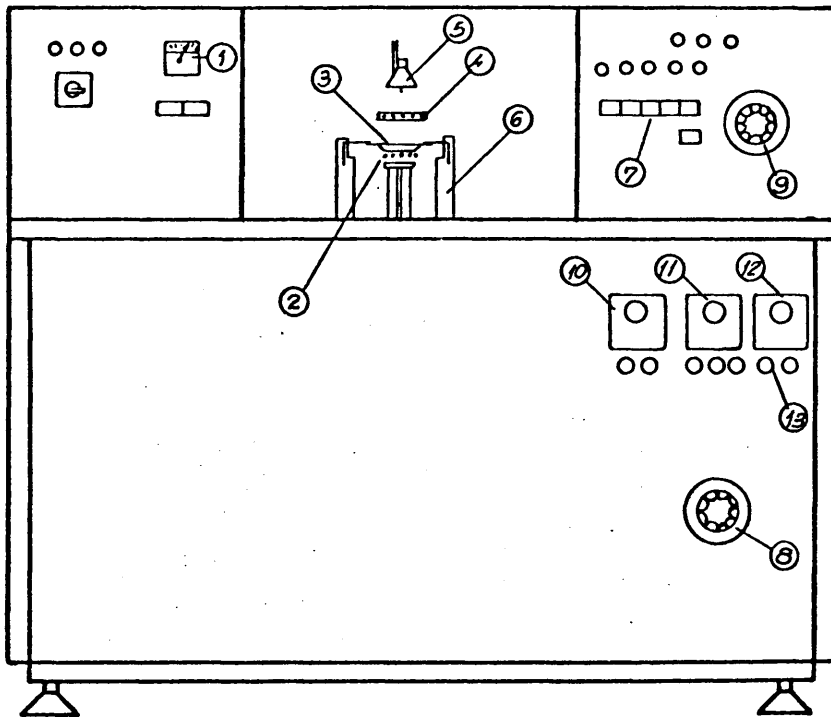


FIGURA 2.- Dispositivo semiautomático para la preparación de perlas de bórax .

2.1.3.- EQUIPO DE PREPARACION DE MUESTRAS EN

FORMA DE PASTILLAS PRENSADAS .

Otra forma de preparación de muestras de materiales pulverulentos para proceder a su análisis por fluorescencia de rayos X , es la obtención de pastillas prensadas , según hemos comentado anteriormente .

Pero la aplicación de dicha técnica precisa inevitablemente de una molienda previa que nos asegure una disminución y una cierta regularidad del tamaño de grano , a fin de reducir los efectos mineralógicos , granulométricos y de almohadillado , que se han señalado en la sección anterior .

La muestra de crudo , extraída a la salida del molino o durante la alimentación al horno , posee ya una finura considerable , pues, como mínimo , un 80 a 90 % de sus granos son inferiores a 90 micras . Para conseguir una posterior disminución de tamaño se recurre a una molienda previa al empastillado , realizada en nuestro caso en un molino oscilante de aros , concretamente en un molino modelo - H S M de la firma alemana H. G. Herzog .

Consiste en un motor que produce una vibración de alta frecuencia , la cual es transmitida

a un contenedor cilíndrico en cuyo interior están ubicados unos aros . La fragmentación del material se produce por roce del mismo con los aros y el contenedor .

Los aros y el contenedor son de widia , acero al carburo de wolframio , a fin de que sean muy duros y resistentes al desgaste , y para evitar cualquier posible contaminación de la muestra durante la molienda , lo que nos falsearía los resultados analíticos de la misma .

Para facilitar la molienda se puede adicionar alguna sustancia inerte que la favorezca , tales como trietanolamina , acetona , ciertos alcoholes , ácido esteárico , etc. .

La limpieza del contenedor y de los aros debe ser muy cuidadosa , a fin de evitar cualquier posible contaminación de una muestra con la siguiente . En el caso de crudos , dicha limpieza puede efectuarse con un chorro de agua , que a la vez ayuda a rebajar la temperatura que suele alcanzarse durante el proceso de molienda , o bien puede limpiarse fácilmente utilizando cepillos u otros útiles adecuados . Si la muestra que se molturó era de cemento , la limpieza ya no puede realizarse con agua , ya que las pegaduras que se forman son muy difíciles de eliminar , debiéndose proceder a su limpieza en seco , aplicando algún sistema reconocido .

El tiempo de molienda debe ser tal que los resultados analíticos sean fiables y reproducibles ; es suficiente con alcanzar un tamaño de grano inferior a 20 micras , según detallaremos en la sección 2.3. . No suele superar los cinco minutos , pudiendo ser programado en el molino que empleamos .

La muestra pulverulenta a analizar , una vez reducida al tamaño deseado , debe prensarse con o sin recipiente contenedor , sometiéndola a una presión determinada durante un cierto tiempo .

Las diferencias en las características de compresión de los distintos materiales pulverulentos requieren utilizar una máquina de prensado que permita obtener pastillas consistentes y de calidad uniforme . La homogeneidad y densidad de las pastillas depende de la presión aplicada , de la velocidad de aumento de dicha presión , del tiempo a que se la somete a la máxima presión y a otros factores , específicos de cada material .

Hemos utilizado a tal fin una prensa semi-automática , de H. G. Herzog , modelo G T P - 4 0 , con una capacidad de carga de 40 toneladas .

Si se utilizan contenedores , generalmente de aluminio , se acostumbra a verte en el fondo de los mismos una capa de 3 a 5 gramos de ácido bórico , y sobre ella otra capa formada por 15 a 20 gramos

de la muestra objeto de análisis . Se compacta y enrasa el conjunto con ayuda de una espátula y se introduce a continuación dentro de la herramienta de prensado . Elegidos previamente el tiempo y la presión de prensado , basta apretar el botón de arranque para que se inicie el ciclo de empastillado , subiendo el pistón , hasta alcanzar en 2 - 3 segundos la presión máxima seleccionada , la cual es mantenida durante el tiempo prefijado . Seguidamente , el mismo pistón expulsa la pastilla preparada .

El contenedor de aluminio , si bien le da una gran robustez a la pastilla , puede causar en ocasiones importantes perturbaciones analíticas . Hemos comprobado que , ocasionalmente , muestras analizadas presentaban contenidos en aluminio superiores a los previsibles . Ello era motivado por la presencia de pequeñas láminas de aluminio en la superficie de análisis de la pastilla , procedentes de los bordes imperfectos de la cápsula o contenedor . Estas anomalías , quizás , se solucionarían con cápsulas de mucho más alto precio y calidad .

Tambien pueden prepararse pastillas prensadas sin necesidad de emplear contenedores ; citaremos dos casos :

Mezclando íntimamente la muestra objeto de análisis y una cera , el conjunto se vierte directamente sobre el útil de prensado y se opera -

tal como se describió en el caso de utilizar contenedor . Mediante ensayos que hemos llevado a cabo , consideramos que el porcentaje de cera más adecuado es el de un 10 % .

En otro caso , puede prepararse un material de fondo que haga las veces de un contenedor , poseyendo encima la capa del material objeto de análisis . Si nuestro objetivo es analizar un crudo , el material de base puede estar constituido por una mezcla de un cemento con un 20 a 25 % de cera , el cuál se verterá sobre el útil de prensado , compactándolo ligeramente , para echarle encima una cantidad definida del material crudo a analizar . Las dos capas así obtenidas son perfectamente diferenciables por su color y así se pondría fácilmente de manifiesto cualquier heterogeneidad que pudiera producirse , como la aparición de la "sub-base" en la parte superior de la pastilla , o zona de análisis .

Las pastillas deben ser robustas , para poder soportar el alto vacío del espectrómetro , que suele oscilar entre 0,1 y 0,3 torr .

La cara de la pastilla que no se analiza , es convenientemente rotulada para su identificación , al igual que se hace con las perlas de bórax , mediante una etiqueta autoadhesiva .

2.1.4.- ORDENADOR DE PROCESO .

Para el trabajo que se expone en esta memoria hemos utilizado un ordenador de proceso , - marca I B M , modelo 1.800 . Se instaló en julio de 1.970 .

Sus principales aplicaciones se pueden agrupar en actividades de control del proceso y en actividades administrativas .

Dentro de las actividades de control del proceso se pueden citar , como más importantes , las siguientes :

Control de cantera .

Control de calidad del material crudo .

Supervisión del proceso : control de alarmas .

Automatización de las distintas fases del proceso (trituración , molienda del crudo , calcinación , molienda de cemento , etc.) .

Realización de partes periódicos de marcha y de control de calidad .

Control de mantenimiento preventivo .

Control de expediciones de cemento .

Entre las actividades de carácter administrativo , de interés secundario en nuestro caso , podemos enumerar : realización de la facturación ; control estadístico de ventas ; realización de la nómina ; control de entradas y salidas de piezas de recambio del almacén y gestión del stock ; etc. .

Para la realización de dichos trabajos el ordenador dispone del siguiente equipo :

* Unidad central de memoria , con una capacidad de 24 K , ampliable .

* Dispositivos de recepción de hasta - 400 entradas analógicas y para la entrada-salida - de más de 100 señales digitales . Ambos dispositivos son ampliables , para permitir alcanzar la máxima automatización del proceso productivo .

* Una unidad de almacenamiento de discos , con tres cabezas lectoras - grabadoras , de las que dos son utilizadas para el control del proceso y una para trabajos administrativos .

* Una máquina de escribir para entradas y salidas de datos del proceso .

* Dos impresoras , para salidas de resultados .

* Una impresora rápida para la realización de trabajos administrativos .

* Una perforadora , una lectora-perforadora y una perforadora-verificadora de fichas .

* Una consola con teclado funcional , - teclado numérico , registrador múltiple de curvas y un " display " digital (del tipo Nixe) , que permite al operario de la sala de control , donde está ubicada , conocer el valor de las variables - conectadas al ordenador , modificar los parámetros de los sistemas de control y disponer o eliminar , bajo la supervisión del ordenador , distintos bucles de fases del proceso de fabricación .

Las tareas que debe realizar un ordenador de proceso , para llevar la conducción automática de una industria , en concreto una fábrica de cemento , son las siguientes :

1.- Manejar todos los dispositivos clásicos de entrada - salida (lectora de fichas , de discos , de cinta , máquinas de escribir , etc.) .

2.- Manejar las entradas y salidas del proceso (analógicas y digitales , como por ejemplo , espectrómetro de rayos X , posiciones de válvulas , lecturas de instrumentos , etc.) .

3.- El manejo y tratamiento de las interrupciones , según su urgencia o prioridad .

4.- Compilaciones (o sea , traducciones de programas fuente , codificados en lenguaje FORTRAN , a lenguaje máquina) y ensamblajes (traducciones de programas escritos en lenguaje simbólico) .

5.- Diagnósis de su propio funcionamiento , emitiendo los mensajes oportunos en caso de anomalías .

6.- Tareas de utilidad , como entrada de información por medio de una determinada entrada de datos , o almacenar el contenido de un paquete de fichas en un disco , etc. .

7.- Manejo de los relojes internos del ordenador .

8.- Resolución de funciones matemáticas (trigonométricas , logarítmicas , exponenciales , etc.) .

9.- Tareas específicas de aplicación : adquisición de datos del proceso , conducción automática de una instalación , solución de problemas técnicos , realización del control de calidad

Cada uno de los apartados descritos anteriormente comprende numerosos trabajos específicos , y cada uno de ellos requiere un determinado " programa " para que el ordenador los ejecute . El usuario del ordenador está interesado únicamente en re-

resolver lo concerniente al último apartado . No - dispone de medios necesarios para desarrollar el inmenso esfuerzo de programación que supone el resolver el total de los citados apartados , siendo los programas correspondientes a los ocho primeros , suministrados por la firma fabricante del ordenador .

Aún en el caso de disponer de todos los programas correspondientes a las distintas tareas antes citadas , debe poseerse un sistema que maneje con precisión el conjunto de los programas .

En un ordenador de proceso debe trabajarse en tiempo real . Las aplicaciones en tiempo real se distinguen de las demás aplicaciones por estas dos circunstancias :

a.- Las informaciones a tratar llegan en un orden arbitrario y en un instante aleatorio .

b.- Si la información no se trata inmediatamente , se degrada y pierde todo su valor .

Se trata , pues , de recoger , analizar y retransmitir las informaciones al mismo ritmo que acontecen los fenómenos observados .

Para responder a estas exigencias , manejar el conjunto de programas y facilitar al máximo la programación trabajando en tiempo real , I B M

ha desarrollado para el ordenador 1.800 el T S X (Time Sharing Executive System , o sistema ejecutivo de trabajo compartido) , que además , permite - simultanear el trabajo de proceso con el administrativo , con preferencia del primero .

El T S X libera al utilizador de parte de los esfuerzos de programación y así puede concentrarse en los encaminados a la resolución de sus específicos problemas . De esta forma , el propio utilizador organiza según sus necesidades la memoria - central , la periférica y fija las prioridades de interrupciones .

Con el sistema T S X conectado en línea ("on line") , el ordenador responde de forma continua a las peticiones del entorno . Debe , por ejemplo , leer , analizar y controlar un número importante de parámetros cuyo valor varía constantemente . Dicho sistema opera en tiempo real , en el cual los programas escritos por el utilizador vigilan las diferentes fases del proceso , bajo el control de un sistema director , encargado de gestionar las distintas peticiones que proceden de la instalación , a través de un definido sistema de prioridades .

En un sistema T S X conectado en línea a un ordenador de proceso se puede compartir el tiempo de utilización del ordenador entre trabajos de proceso (" on line ") y trabajos de no proceso (" off line ") , sin que haya interferencias

entre ellos . Sin embargo , en un instante dado , el tratamiento en tiempo real del proceso siempre tiene prioridad en la ejecución .

Un ordenador encargado de la vigilancia de un proceso industrial precisa de tres tipos de programas :

- # Programas que se desarrollan en secuencia .
- # Programas que se desarrollan a horas fijas .
- # Programas de respuesta a una interrupción .

Todos estos tipos de programas deben ser desarrollados por el utilizador , de acuerdo con las específicas necesidades que posea el proceso a automatizar .

Por otra parte , el ordenador debe ser capaz de reconocer inmediatamente ciertas situaciones de prioridad , que interrumpirán la secuencia normal para efectuar otra acción . Si una segunda interrupción , más crítica que la primera , se produce mientras se está tratando la primera , ésta será interrumpida momentáneamente para tratar la más urgente , y después ya será tenida de nuevo en consideración .

La noción de interrupción debe completarse con la noción de operaciones que se desarrollan a niveles diferentes , definiendo cada nivel una determinada prioridad de interrupción .

El ordenador que trabaja en sistema real debe ser capaz de :

- Ejecutar inmediatamente una acción .
- Registrar un trabajo en vistas a su ejecución futura .
- Reanudar una acción inmediatamente , pero en un nivel de prioridad menos elevado .

En nuestro caso particular , la aplicación fundamental y primera del ordenador de proceso ha sido y es la realización automática del control de calidad .

Para ello , recibe información del momento de toma de muestra , pasando a calcular las toneladas a que corresponde la misma y los porcentajes de las distintas materias primas consumidas . Después recibe el resultado del análisis de la muestra , realizado por fluorescencia de rayos X , y facilitado en forma de cuentas por el espectrómetro , debiendo transformarlo en concentraciones de los elementos analizados , y después en sus módulos de saturación , de sílice y de alúmina , así como en su contenido en carbonato cálcico .

A continuación realizará todas las operaciones preestablecidas que le conducirán a la obtención de los porcentajes ideales de las materias primas a consumir durante el próximo periodo , realizando el propio ordenador el posicionado de las básculas alimentadoras de las mismas , de acuerdo con los valores calculados .

La descripción técnica de cada una de las máquinas que constituyen el conjunto denominado " ordenador " , esto es el ordenador propiamente dicho y su periferia , pueden consultarse en los manuales I B M , por lo cual no los citamos en esta tesis .

En cambio nos hemos extendido en las descripciones de operación en tiempo real y en las demás particularidades de la filosofía de un ordenador industrial o de proceso , por ser poco conocida y muy distinta de la que rige en los ordenadores clásicos o administrativos .

#

#

#

#

#

2.1.5.- INTERFASE ESPECTROMETRO - ORDENADOR .

A fin de que los datos analíticos que nos proporciona el espectrómetro de rayos X puedan ser recibidos y tratados por el ordenador del proceso , es preciso disponer de una conexión o interfase - entre ambos , que además de permitir el paso directo de los resultados , acomode las tensiones de salida de datos del espectrómetro a las de entrada de datos al ordenador .

Fué uno de los puntos claves que tuvimos en consideración en el momento de la elección del espectrometro y ordenador , pues sino funcionara dicho conexionado hubiera sido imposible automatizar por completo el control de calidad , pues fallaría la misma ya en su primer paso .

Dicha interfase no se acopló desde un principio , porque deseamos comprobar a fondo que eran acertados todos los distintos pasos que fuésemos dando en el camino de la automatización total del control del crudo , ya que después se realizaría supervisado tan sólo por el ordenador .

Antes de su conexión , el operario que manipulaba el espectrómetro tomaba nota de las - cuentas o impulsos que éste emitía como resultado de los análisis , introduciéndolos en el ordenador mediante la máquina de escribir del mismo .

Tampoco , en un principio , el ordenador leía las posiciones de las básculas alimentadoras de las materias primas , sino que el mismo operario antes citado tomaba las lecturas de los contadores-totalizadores de las mismas , para pasarlas manualmente al ordenador , de la misma forma antes citada .

El ordenador realizaba los cálculos oportunos para determinar las nuevas posiciones de los potenciómetros reguladores de dichas básculas , y el nuevo posicionado recomendado se realizaba manualmente por el operador de la sala de control , el cual podía libremente realizar o no el cambio recomendado , según juzgara adecuada o no la corrección a efectuar .

Con todo este meticuloso sistema de seguridad conseguimos , en primer lugar , un más profundo conocimiento de los distintos pasos que debería efectuar automáticamente el sistema de control de calidad de la molienda del crudo , a la vez que detectamos los posibles errores cometidos durante la programación del mismo , motivados por circunstancias que no hubieran sido tenidas en consideración previamente .

Cada vez que una etapa completa era estudiada y solucionadas las posibles anormalidades de la misma , su ejecución era confiada definitivamente al ordenador , para que la realizara de forma

automática . De ahí la gran rigurosidad con que estudiamos la puesta a punto de todas y cada una de las distintas fases del control .

Al referirnos a la filosofía del control , nos adentraremos en estos pormenores con mucho más detalle .

La salida de datos del espectrómetro se realiza mediante un cable que lo conecta al ordenador , a través de la interfase , y cuyo cabezal es representado en la Figura 3 , y que nos servirá de referencia para posteriores aclaraciones .

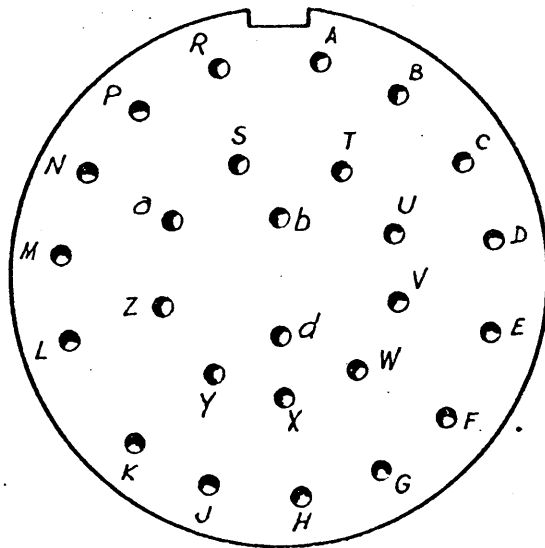


FIGURA 3.- Cabezal de salida de datos de la interfase del espectrómetro , para la transmisión de resultados analíticos al ordenador .

Los cables señalizados de A a K permiten el paso de las señales correspondientes a los diez dígitos (0 , 1 , 2 , . . . , 9) . Los que van de la P a U sirven para determinar la posición decimal del dígito (unidades , decenas , . . . , decenas de mil) . Los que poseen las letras a , b y d son utilizados para obtener el número de muestra o el canal analítico a que corresponden los dígitos transmitidos . Esquemáticamente puede representarse así :

B I T N °	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
-----------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----

PISW VOLT. 2	K	A	B	C	D	E	F	G	H	J						
VALOR DEL DIGITO	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9						

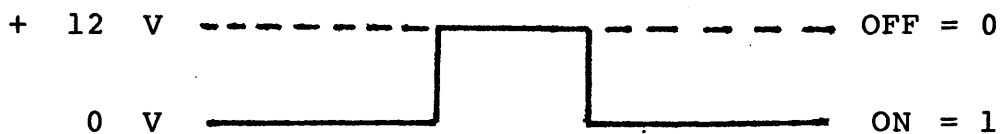
DIGITAL IMPUT VOLT.0		U	T	S	R	P										
POSICION DECIMAL		5	4	3	2	1										

DIGITAL IMPUT VOLT.0							d	b	a							
N°MUESTRA/N°CANAL							*	*	*							

DESCRIPCION	a	b	d
N° de muestra	0	0	0
Canal n° 1	1	0	0
Canal n° 2	0	1	0
Canal n° 3	1	1	0
Canal n° 4	0	0	1
Canal n° 5	1	0	1
Canal n° 6	0	1	1
Canal n° 7	1	1	1

Esta es una detallada explicación de la codificación utilizada para la identificación de los dígitos transmitidos desde el espectrómetro al ordenador , utilizando única y exclusivamente el sistema binario , base de todo ordenador , esto es , el paso o no paso de corriente .

Los niveles de tensión , el 0 y el 1 , corresponden a :



Según ya hemos detallado , cada dígito - está unido a un contacto de un grupo de dieciseis , y cada contacto al ser activado provoca una interrupción de proceso en el ordenador , que es tratada por una subrutina que permite la identificación del dígito transmitido .

Mediante la lectura de un grupo de dieciseis contactos o entradas digitales de voltaje , el ordenador determinará la posición decimal del dígito , su valor y si pertenece al número de muestra o al número del canal , siendo tratados por un programa originalmente desarrollado para este fin , el X R A Y .

Si por cualquier circunstancia el ordenador no recibe los datos secuencialmente o se produce alguna anomalía durante la transmisión , el propio ordenador rechaza toda la información recibida y comunica dicha situación al personal responsable del control , emitiendo un parte de alarma preestablecido .

Mediante la codificación adecuada del número de muestra , el ordenador interpreta la específica naturaleza de la muestra analizada , lo que le permitirá seleccionar la curva de calibración correspondiente y someter los resultados analíticos obtenidos al tratamiento más oportuno de acuerdo con su procedencia (molienda de crudo , alimentación de crudo al horno , muestra de calibración , etc.) .

2.1.6.- TERMINALES ANALOGICOS Y DIGITALES

CONECTADOS AL ORDENADOR .

Para llevar el control del crudo de una forma totalmente automática , partiendo de los resultados analíticos de las muestras analizadas mediante el espectrómetro de fluorescencia de rayos X , con transmisión directa de los resultados a través de la interfase anteriormente descrita , se deben además conectar al ordenador todas aquellas señales que le comuniquen los datos que precisa para poder llevar dicho control de forma autónoma .

Entre éstas deben considerarse : la que le informa de la toma de muestra , aquellas señales que le permiten leer y modificar las proporciones - de las materias primas , las que le permiten conocer el grado de llenado del molino , las que precise para mantener las proporciones de materias primas consumidas al aumentar o disminuir el rendimiento horario del molino , etc. . En definitiva , deben conectarse al ordenador todas aquellas señales imprescindibles para permitir la automatización del control del crudo .

Deseando conducir bajo control directo del ordenador distintas secciones del proceso productivo , deben tambien conectársele todas aquellas -

señales , analógicas o digitales , que precise conocer para conducir de forma automática tales secciones del proceso .

La recopilación de datos analógicos y su conversión adecuada para la presentación al Procesador Controlador - Digital (P - C) , son funciones a realizar con las entradas analógicas .

El fenómeno físico es en primer lugar detectado y posteriormente convertido en señal eléctrica analógica , por mediación de sensores o transductores , tales como termómetros , manómetros , analizadores o demás instrumentos de medida . Las señales eléctricas de los sensores o transductores pueden ser transmitidas dentro de los niveles de los milivoltios , voltios o miliamperios . Las señales de bajo voltaje , inferior a un voltio , son amplificadas a un nivel aceptable para su posterior conversión a la forma digital .

Todas las señales deben ser conectadas a un terminal y condicionadas al mismo , incluyendo el filtraje de las señales parásitas externas , conocidas como ruido .

La conversión de señales analógicas , desde su nivel de voltaje adecuado , a la información digital , se realiza por medio de un convertidor analógico - digital (A D C) , apto para serle conectado , a través de un multiplexor , hasta un total de 64 señales .

Un esquema de dicha instalación se detalla en la Figura 4 .

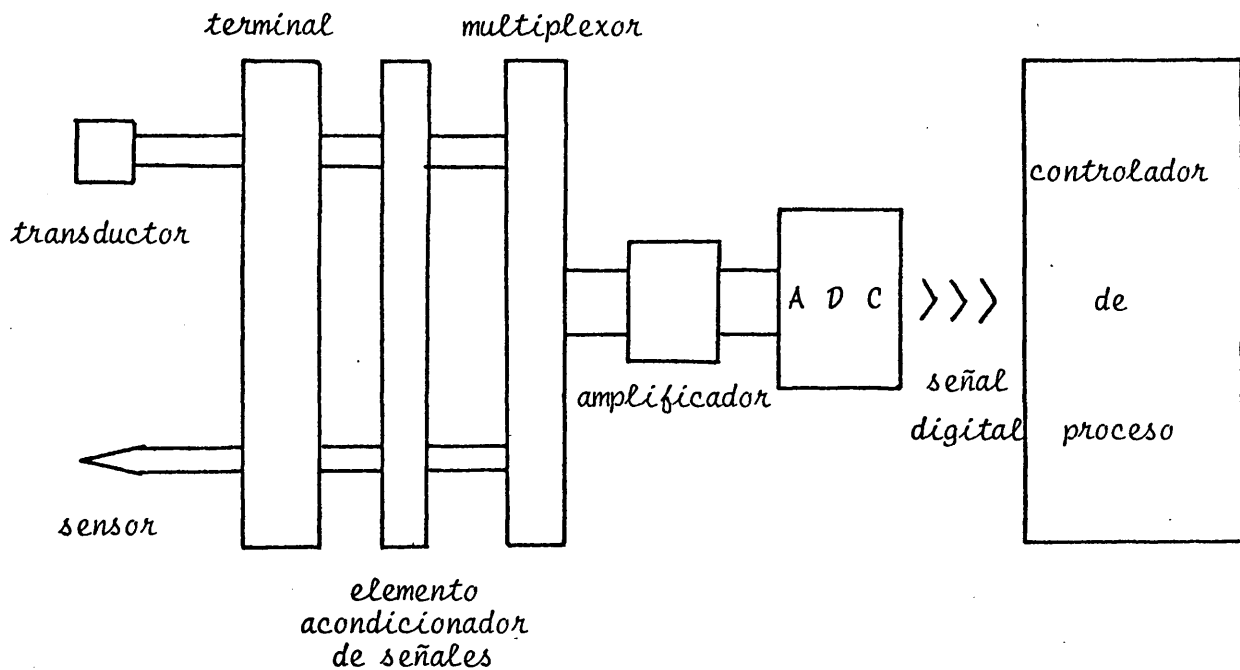


FIGURA 4.- Esquema de entradas digitales al ordenador .

En nuestras experiencias , para el control de calidad y para la automatización del proceso , hemos conectado señales analógicas dentro de los niveles de 0 a 5 voltios y de 0 a 200 milivoltios .

No todas las llegadas analógicas que provienen de los distintos sensores o transductores - poseían los indicados niveles de tensión , por lo cual se han debido acondicionar previamente mediante las oportunas resistencias .

Las señales , una vez adaptadas de forma que estén dentro de los márgenes citados , se transmiten al multiplexor y amplificador para pasar seguidamente al convertidor analógico-digital , dispositivos internos del ordenador , que las convierte en señales digitales .

El ordenador , mediante una interrupción programada , lee cada diez segundos todas las señales conectadas al convertidor analógico-digital . Cada - dos minutos , mediante una interrupción asimismo programada , promedia las señales recibidas cada diez - segundos y las convierte en los valores físicos pertinentes (temperatura , presión , peso , etc.) , aplicando los parámetros de conversión que previamente calculara durante la calibración de tales instrumentos .

Pueden existir situaciones del proceso o máquinas del mismo que deban ser tratadas por mediación del ordenador . Por ejemplo , el arranque o paro de una máquina o instalación , el fallo de un alimentador , etc. . En tales circunstancias sólo interesa conocer el " si " o " no " de una posibilidad . Dicha información se transmite mediante entradas digitales , consistentes en un contacto abierto o cerrado o bien en un determinado nivel de tensión .

En las entradas digitales por contacto , cuando se cierra el contacto corresponde al valor digital " 1 " o sea " S I " , mientras que si el contacto está abierto corresponde al valor digital " 0 " o sea " N O " . El tiempo mínimo que debe estar cerrado o abierto el contacto , para que el ordenador pueda leerlo y conocer su estado , debe ser de dos milisegundos .

Para las entradas digitales de tensión , cuando al ordenador llega una tensión comprendida entre - 1 y 30 voltios corresponde al valor digital " 1 " o sea " S I " . Si la tensión de llegada está comprendida entre - 6 y - 30 voltios le asigna el valor digital " 0 " o sea " N O " .

* * * *

2.2. - ESTUDIO CRITICO DE LAS VARIABLES
=====

QUE AFECTAN A LA PREPARACION DE
=====

MUESTRAS FUNDIDAS CON BORAX .
=====

Según comentamos , existen dos técnicas de preparación de muestra para los materiales pulverulentos que deben someterse al análisis por fluorescencia de rayos X : pastillas prensadas y perlas fundidas con bórax .

Dado que el campo de aplicación que aquí tratamos reúne al máximo todas las características específicas de un control analítico de tipo industrial, fué necesario realizar una serie de comprobaciones y puesta a punto complementarias antes de adoptar la técnica más idónea , a fin de salvaguardarnos de cualquier contingencia imprevista que nos pudiera acontecer en el futuro .

Las características específicas que hemos apuntado se refieren , en nuestro caso , a los siguientes puntos :

* Deseamos realizar el máximo número posible de análisis de control en el tiempo disponible . Se realizan , como mínimo , cuatro análisis horarios de

crudo , entre todas las líneas de producción , y por ello la disponibilidad de la técnica a emplear debía inspirarnos la máxima confianza , así como los tiempos de preparación de muestra y de análisis debían ser forzosamente limitados .

* Establecer de antemano los posibles errores que pueden aportar implícitos los datos analíticos a obtener . En este sentido , el método de preparación de muestra elegido debía minimizar los efectos de matriz que pudieran presentarse en las materias primas y crudo a analizar , según hemos destacado en la sección 2.1.2. .

* Tener en cuenta la específica naturaleza de las materias primas a consumir , en el momento de arranque del sistema y en el futuro . Estas eran , en 1.970 , caliza y arcilla , utilizándose una mezcla de arcilla plástica (del plioceno terciario , abundante y de bajo módulo de sílice) y de arcilla viña (del cuaternario , mucho más escasa y con alto módulo de sílice) . La mayor abundancia de la arcilla plástica obligaba a consumir - cada vez cantidades más importantes de la misma , - aunque obligara a emplear un material corrector que aportara sílice , para aumentar el módulo de sílice , como fué la arenisca , que en muchas ocasiones está contaminada con nódulos de cuarzo .

* Reducir los costos , dentro de lo posible , utilizando un sistema de control que posea elevada productividad y requiera poco personal .

* Prever cualquier circunstancia que , a posteriori , pudiera alterar los resultados analíticos o bien el ritmo de trabajo previsto .

Por las razones apuntadas y dado que no existían especificaciones concretas y bien sistematizadas respecto al empleo de la técnica de preparación de muestras mediante una máquina automática o semiautomática de preparación de perlas de bórax , es por lo que procedimos a realizar un estudio - exhaustivo de todas las variables que pudieran afectar al método de preparación , y su influencia analítica , teniendo en cuenta los requisitos exigidos en nuestra factoría para el control de fabricación .

Para la preparación de muestras en forma de pastillas prensadas , por otra parte , tambien se realizó un estudio análogo al objeto de conocer si las especificaciones existentes para esta técnica eran aplicables o no a las características - particulares de nuestras materias primas .

2.2.1. - ELECCION DE LA PROPORCION MUESTRA-FUNDENTE.

De acuerdo con las directrices de la firma suministradora del equipo , las perlas se debían obtener partiendo de 0,500 g de muestra y 2,500 g de fundente (bórax) , o sea , empleando una relación de dilución muestra/bórax de 1 : 5 .

Nuestra propia experiencia nos aconsejó utilizar una dilución menor , 1 : 3 , pesando 0,750 g de muestra y 2,250 g de bórax . La fusión y homogeneización eran asimismo perfectas , y mejorábamos la precisión de los resultados analíticos , pues al no diluirse tanto la muestra el número de cuentas o impulsos detectados era mayor , para todos y cada uno de los elementos analizados , consiguiendo por tanto un error estadístico de contaje menor .

La dilución citada se refiere a las muestras de crudo , que seguimos utilizando aún en la actualidad . Otro tipo de material puede precisar dilución distinta a la citada . En el caso de areniscas , por ejemplo , la dilución debe ser mucho mayor , del orden de 1 : 9 (0,300 g de muestra y 2,700 g de bórax) , pues de lo contrario no se alcanza la homogeneidad total del fundido .

También hemos de comentar en este apartado que la técnica de preparación de muestras en forma de perlas de bórax puede no ser el camino más adecuado para el análisis de ciertas sustancias pulverulentas mediante la fluorescencia de rayos X .

Para el análisis de cementos , y en concreto para la determinación del anhídrido sulfúrico , la presentación de muestras en forma de perlas de bórax es inadecuada , porque durante la calcinación y fusión de la misma se producen pérdidas inevitables , e incontrolables , de dicho compuesto , por lo cual los resultados analíticos vendrían influenciados por la temperatura y duración de los citados procesos de calcinación y fusión .

Por ello, el análisis de cementos puede realizarse partiendo de muestras preparadas en forma de perla para el análisis completo , a excepción de la determinación de anhídrido sulfúrico , que se realizará a partir de muestras preparadas en forma de pastilla prensada .

Para el control del proceso de molienda del cemento , la determinación del $S O_3$ es imprescindible para controlar la adición del yeso más adecuada . Nosotros realizamos esta única determinación en cementos , como control de proceso , sobre muestras empastilladas directamente , sin necesidad de una molienda previa , como es ineludible efectuar en caso de muestras de crudo .

2.2.2.- ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA DILUCION

EN LOS RESULTADOS ANALITICOS .

El equipo semiautomático de preparación de perlas de bórax , descrito en la sección 2.1.2. , poseía inicialmente un sistema autónomo de pesada , tanto de la muestra como del fundente , mediante un embudo vibratorio para la primera y una tolva con alimentación - por vibración para el bórax . Dichos dispositivos se eliminaron antes de la puesta en funcionamiento del citado equipo porque consideramos que la correcta limpieza del embudo vibratorio dosificador de muestra requería un - tiempo excesivo , superior al necesario para efectuar - una pesada exacta de la misma mediante una balanza analítica .

Además , mientras se efectúa la calcinación de la muestra a analizar , operación que precisa unos dos minutos , el operario encargado del control de calidad del proceso dispone de tiempo suficiente para - pesar exactamente el fundente , bórax , en la misma balanza analítica . Por dicha razón , suprimimos asimismo el sistema dosificador de bórax en el equipo de preparación de perlas .

Con ello nos aseguramos de que no exista posibilidad alguna de que una muestra contamine a la si-

guiente , circunstancia que podría acontecer empleando la versión original del equipo , en el supuesto de que no se realizase una limpieza perfecta del embudo dosificador de muestra .

A pesar de que las pesadas de muestra y de fundente se realizan mediante una balanza analítica monoplato , con sensibilidad de 0,1 mg , hemos realizado varias experiencias para determinar la influencia que - sobre los resultados analíticos poseían las imprecisiones o errores de pesada , ya sean sistemáticos o accidentales . De aquí que juzgemos muy importante el tema que ha motivado el desarrollo de esta sección y hayamos desarrollado la serie de ensayos que se reflejan en las tablas 3 , 4 , 5 y 6 .

La Tabla 3 nos refleja los resultados analíticos , expresados en forma de cuentas o impulsos detectados por el espectrómetro de rayos X , que se han obtenido al analizar una misma muestra de crudo , al - preparar con ella diferentes perlas de bórax , con proporciones de muestra y fundente distintas a las habituales , analizando después cada perla una única vez .

En la serie I se ha partido de la muestra y fundente en proporciones normalizadas , perla n° 3 , y las demás perlas que constituyen la serie se han obtenido alterando los pesos de muestra y fundente en - fracciones de 50 mg , respetando el peso total de ambos al valor de 3,000 g , al igual que en la perla de proporciones habituales o normalizadas (obtenida a partir de 0,750 g de muestra y 2,250 g de fundente) .

En la serie II se ha mantenido constante la cantidad de fundente , igual siempre a los 2,250 g que contiene la dosificación normalizada , mientras que las distintas perlas se han obtenido modificando voluntariamente los pesos de muestra , en fracciones de 50 en 50 mg . No se ha respetado el peso constante del conjunto muestra más fundente .

En la serie III ha sido el peso de muestra en que se ha mantenido constante e igual a los 0,750 g que se emplean en la perla normalizada , y se han modificado expresamente los pesos de fundente en fracciones de 50 mg , a fin de obtener las distintas perlas que constituyen la serie .

La perla central de cada serie , esto es las perlas números 3 , 8 y 13 , poseen las proporciones de trabajo que empleamos habitualmente .

En la Tabla 3 se pone de manifiesto , como era de esperar , la gran influencia que el factor de dilución tiene en las medidas de los impulsos que aparecen como resultado del análisis de dichas perlas por fluorescencia de rayos X .

En la Tabla 5 se reflejan los resultados obtenidos al analizar , por duplicado , las distintas perlas obtenidas a partir de una determinada muestra de crudo , distinta a la empleada para la experiencia descrita en la Tabla 3 , al variar voluntaria y sistemáticamente las proporciones de muestra y de fundente ,

pretendiendo averiguar de este modo el efecto producido por la variación del factor de dilución sobre los resultados que nos proporciona el equipo de análisis . La cantidad de muestra ha sido constante en cada serie, y en ellas las distintas perlas se han obtenido variando las proporciones del fundente . La cantidad de muestra era de 0,700 g en la serie I , 0,750 g en la serie II y 0,800 g en la serie III .

Los resultados expresados en las Tablas 3 y 5 , así como en otras análogas que se citarán a lo largo de esta memoria , son los que nos proporciona el espectrómetro de rayos X , escritos a través de la impresora de que dispone dicho equipo como salida de datos , a la vez que en una impresora del ordenador de proceso , a quién llega dicha información a través de la interfase ya descrita (sección 2.1.5.) . Los dígitos que reflejan las cuentas del calcio deben multiplicarse por 100 para obtener el total de impulsos realmente detectados ; para los demás elementos , los resultados que se citan se deben multiplicar por 10 . Ello se debe a que la salida de datos del espectrómetro está limitada a cinco dígitos , aunque el número de impulsos o cuentas detectadas sea muy superior .

Las elevadas diferencias en los resultados obtenidos al analizar una misma muestra en forma de perlas distintas , según reflejan las Tablas 3 y 5 , son muy superiores al error estadístico de contaje , propio de cualquier determinación estadística como es la espectrometría de fluorescencia de rayos X , y que matemáticamente se define por la relación siguiente :

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100 \% = \frac{\sqrt{N}}{N} \times 100 \%$$

siendo

N = número de impulsos detectados

σ = error estadístico de contaje (113)

En la Tabla 3 , y refiriéndonos al calcio por ejemplo , el número de impulsos detectados , como valor medio , es de 640.000 (6.400 x 100) , y por tanto el error estadístico de contaje que cabría esperar sería de :

$$\sigma = \frac{\sqrt{640.000}}{640.000} \times 100\% = \frac{80.000}{640.000} \times 100 \%$$

$$\sigma = 0,125 \%$$

En la misma Tabla 3 puede observarse que entre las perlas 5 y 1 , refiriéndonos también a las cuentas del calcio , existe una diferencia de :

$$E = \frac{681.000 - 546.300}{640.000} \times 100 \%$$

$$E = \frac{134.700}{640.000} \times 100 \% = 21,05 \%$$

Es decir , el error introducido por una variabilidad , aunque pequeña , del factor de dilución , supera en mucho al inevitable error estadístico de contaje . Este factor es de 1/2,52 (0,850/2,150) para la perla 5 , y de 1/3,61 (0,650/2,350) para la perla 1 .

Los valores expuestos en las Tablas 4 y 6 , y en las demás análogas que se expondrán a lo largo de esta memoria , se refieren a concentraciones de los elementos analizados , expresadas en tanto por uno , a los módulos correspondientes y al carbonato calculado . Son elaboradas directamente por el ordenador , de acuerdo con un formato de salida que se ha programado con anterioridad , a partir de los cálculos efectuados de acuerdo con las pertinentes curvas de calibración que especialmente hemos elaborado (sección 3.1.3.) . En ellas se destacan los valores medios , mínimos y máximos de cada determinación , así como la desviación típica o estándar de cada una , calculada según la fórmula estadística tradicional :

$$\text{DESV. TIPO} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N} - x_m^2}$$

siendo :

- x_i = valor individual de cada determinación ,
- x_m = valor medio de todas las determinaciones ,
- N = número de determinaciones .

Afortunadamente , las diferencias que se observan en las Tablas 4 y 6 son bastante pequeñas , lo cual es debido al especial método de calibración que hemos desarrollado para subsanar la influencia de la posible variación del factor de dilución , el cual detallamos en la sección 3.1. .

Serie	Número de muestra	CUENTAS		O	IMPULSOS		CANTIDAD PESADA (gramos)	
		x100 Ca	x10 Fe	x10 Al	x10 Si	x10 Mg	Muestra	Bórax
	1	5463	21087	1878	4704	4170	0,650	2,350
	2	5846	22067	2055	5201	4530	0,700	2,300
I	3	6135	22561	2174	5538	4878	0,750	2,250
	4	6520	23609	2362	5874	5041	0,800	2,200
	5	6810	24089	2539	6301	5342	0,850	2,150
	6	5666	21552	1966	4903	4318	0,650	<u>2,250</u>
	7	5846	22203	2056	5252	4592	0,700	<u>2,250</u>
II	8 *	6135	22561	2174	5538	4878	0,750	<u>2,250</u>
	9	6453	23291	2342	5790	4977	0,800	<u>2,250</u>
	10	6707	23735	2444	6100	5103	0,850	<u>2,250</u>
	11	6372	23225	2329	5735	4769	<u>0,750</u>	2,150
	12	6233	22911	2233	5616	4796	<u>0,750</u>	2,200
III	13 *	6135	22561	2174	5538	4878	<u>0,750</u>	2,250
	14	6106	22604	2155	5429	4566	<u>0,750</u>	2,300
	15	6076	22466	2141	5461	4481	<u>0,750</u>	2,350

TABLA 3 .- Estudio de la dilución . Resultados como cuentas o impulsos . Las muestras 8 y 13 equivalen a la 3 . Análisis individual .

Serie N°	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Sat.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃	
	1	0,6835	0,2125	0,0623	0,0279	0,0136	0,995	2,353	2,225	0,7782
	2	0,6859	0,2100	0,0616	0,0286	0,0137	1,009	2,325	2,156	0,7801
I	3	0,6895	0,2077	0,0592	0,0296	0,0137	1,027	2,334	1,997	0,7829
	4	0,6799	0,2162	0,0631	0,0270	0,0135	0,974	2,397	2,332	0,7753
	5	0,6771	0,2175	0,0651	0,0266	0,0135	0,962	2,372	2,446	0,7731
	6	0,6871	0,2095	0,0605	0,0290	0,0137	1,015	2,339	2,082	0,7811
	7	0,6851	0,2105	0,0617	0,0287	0,0137	1,006	2,325	2,147	0,7795
II	8*	0,6895	0,2077	0,0592	0,0296	0,0137	1,027	2,334	1,997	0,7829
	9	0,6807	0,2154	0,0629	0,0272	0,0136	0,979	2,390	2,321	0,7660
	10	0,6794	0,2159	0,0643	0,0266	0,0135	0,973	2,372	2,410	0,7749
	11	0,6814	0,2155	0,0648	0,0274	0,0136	0,981	2,411	2,251	0,7765
	12	0,6843	0,2123	0,0617	0,0278	0,0136	0,998	2,369	2,220	0,7788
III	13*	0,6895	0,2077	0,0592	0,0296	0,0137	1,027	2,334	1,997	0,7829
	14	0,6844	0,2123	0,0614	0,0279	0,0136	0,998	2,272	2,196	0,7789
	15	0,6841	0,2124	0,0618	0,0279	0,0136	0,997	2,365	2,209	0,7786
MEDIO		0,6833	0,2129	0,0621	0,0279	0,0136	0,993	2,363	2,229	0,7780
MINIMO		0,6771	0,2077	0,0592	0,0266	0,0135	0,962	2,272	1,997	0,7731
MAXIMO		0,6895	0,2175	0,0651	0,0296	0,0137	1,027	2,411	2,446	0,7929
DESV.		0,0033	0,0029	0,0014	0,0008	0,0000	0,017	0,017	0,026	0,0027

TABLA 4 .- Estudio de la dilución . Expresión de las concentraciones en forma de tanto por uno . Las muestra 8 y 13 equivalen a la 3 . Análisis individual .

Serie	Número	CUENTAS		O	IMPULSOS		CANTIDAD PESADA	
	de	x100	x10	x10	x10	x10	(gramos)	
	muestra	Ca	Fe	Al	Si	Mg	Muestra	Bórax
I	201	5923	26086	1791	5890	4254	<u>0,700</u>	2,150
	202	5745	25300	1755	5832	4015	<u>0,700</u>	2,200
	203	5722	25095	1721	5771	3989	<u>0,700</u>	2,250
	204	5579	24571	1661	5591	3767	<u>0,700</u>	2,300
II	205	6344	27118	1983	6537	4754	<u>0,750</u>	2,150
	206	6015	25265	1824	6154	4567	<u>0,750</u>	2,200
	207	5921	25710	1806	6012	4343	<u>0,750</u>	2,250
	208	5947	25410	1804	5939	4215	<u>0,750</u>	2,300
III	209	6460	26345	2000	6540	4967	<u>0,800</u>	2,150
	210	6347	25908	1942	6486	4718	<u>0,800</u>	2,200
	211	6241	26210	1928	6443	4702	<u>0,800</u>	2,250
	212	6257	26085	1897	6325	4598	<u>0,800</u>	2,300

TABLA 5 . - Estudio de la dilución . Resultados como cuentas o impulsos . Análisis por duplicado .

Serie N°	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Sat. CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃	
I	201	0,6953	0,2002	0,0536	0,0318	0,0139	1,078	2,343	1,687	0,7902
	202	0,6920	0,2034	0,0540	0,0316	0,0138	1,058	2,375	1,706	0,7876
	203	0,6937	0,2025	0,0531	0,0315	0,0138	1,066	2,389	1,683	0,7890
	204	0,6950	0,2016	0,0526	0,0317	0,0139	1,073	2,389	1,655	0,7900
II	205	0,6897	0,2055	0,0553	0,0306	0,0137	1,044	2,391	1,805	0,7858
	206	0,6923	0,2050	0,0535	0,0302	0,0138	1,053	2,445	1,772	0,7878
	207	0,6924	0,2034	0,0539	0,0312	0,0138	1,059	2,387	1,728	0,7880
	208	0,6953	0,2010	0,0538	0,0308	0,0139	1,075	2,374	1,744	0,7902
III	209	0,6941	0,2024	0,0553	0,0291	0,0138	1,065	2,394	1,899	0,7893
	210	0,6925	0,2043	0,0545	0,0295	0,0138	1,055	2,427	1,851	0,7880
	211	0,6913	0,2054	0,0543	0,0301	0,0138	1,049	2,432	1,804	0,7870
	212	0,6915	0,2047	0,0548	0,0300	0,0138	1,051	2,411	1,828	0,7872
MEDIO	0,6929	0,2033	0,0541	0,0307	0,0138	1,061	2,396	1,764	0,7883	
MINIMO	0,6897	0,2002	0,0526	0,0291	0,0137	1,044	2,343	1,655	0,7858	
MAXIMO	0,6953	0,2055	0,0553	0,0318	0,0139	1,078	2,445	1,899	0,7902	
DESV.	0,0017	0,0016	0,0007	0,0008	0,0000	0,010	0,027	0,072	0,0014	

TABLA 6 .- Estudio de la dilución . Expresión de las concentraciones en forma de tanto por uno . Análisis por duplicado .

2.2.3. INFLUENCIA DE LOS EFECTOS DE MICRO -
HETEROGENEIDAD MINERALOGICA E INTER -
ELEMENTALES .

a) MICROHETEROGENEIDAD MINERALOGICA .

El origen de este efecto no es otro que la absorción producida en la radiación emitida por un elemento por la propia partícula que lo contiene . El espesor medio de cada partícula debe ser aproximadamente igual al camino mínimo que debe recorrer en la misma la radiación que , para cada elemento , se utiliza como línea analítica .

Tendremos en consideración la ecuación fundamental que rige los fenómenos de absorción de rayos X :

$$I_0 = I \cdot e^{-\mu \rho x}$$

en donde :

I = intensidad excitada en el origen interno de la partícula ,

I_0 = intensidad que emerge de la partícula ,

μ = coeficiente de absorción másico ,

ρ = densidad de la muestra ,

x = camino crítico .

A partir de esta ecuación puede deducirse que el camino crítico vale :

$$x = \frac{46.100}{\mu \cdot \rho} \quad (\text{ en micras })$$

En la Tabla 7 se especifican los valores de x calculados para las distintas radiaciones que interesan analíticamente en las muestras que se analizan en una fábrica de cemento , (107) .

Radiación	μ ($g^{-1}.cm^2$)	x (micras)
Fe K_{α}	1 2 0	1 4 2
Ca K_{α}	1 5 5	1 1 0
Si K_{α}	8 5 5	2 0
Al K_{α}	1 3 3 2	1 2
Mg K_{α}	2 1 2 9	8

TABLA 7 . Caminos críticos para las líneas de emisión de rayos X de los elementos analizados habitualmente en una fábrica de cemento .

Como puede verse , el tamaño medio de la partícula que podría aceptarse en una muestra pulverulenta de crudo , clinker o cemento , o sus materias primas , es de unas 10 micras , valor demasiado pequeño para ser fácilmente alcanzado en la práctica , tanto en la molienda industrial (donde tan sólo de un 80 a 90 % de los granos de material crudo son inferiores a 90 micras) , como en la molienda de refino , previa al prensado de la pastilla .

Durante los seis años de aplicación de este método de control hemos tenido múltiples - oportunidades para confirmar la minimización de las variaciones granulométricas al emplear la técnica de preparación de muestras en forma de perlas de bórax .

Pero el método analítico seleccionado debía ser aplicable no tan sólo a productos pulverulentos de composición granulométrica variable sino también a materiales de composición química y mineralógica muy dispar . En cuanto a este último apartado , teníamos presente desde un principio las siguientes circunstancias :

* Las arcillas de que disponíamos eran de distinta naturaleza : una era del plioceno terciario , tipo plástico y colores gris , amarillo , verde o azul ; la otra era del cuaternario , tipo viña y color rojizo .

* Debido a la poca existencia de la arcilla del cuaternario , frente a las abundantes reservas de arcilla del terciario , intuíamos que el futuro nos obligaría a consumir cantidades crecientes de arcilla del terciario .

* Manteniendo los módulos de consigna en el crudo deseado , y sabiendo que la arcilla del terciario posee un bajo módulo de sílice , el creciente consumo de dicha arcilla nos obligaría a utilizar un material de corrección , rico en sílice , como la arenisca .

* En la arenisca a consumir se presentarían cantidades aleatorias de nódulos de cuarzo , debido a la falta de homogeneidad de la cantera suministradora , y que por tener poca capacidad de producción nos obligaría a gastar arenisca de otras procedencias .

* En la cantera de caliza existían bolsadas de arcilla de naturaleza , extensión y ubicación muy variable .

A pesar de todos los imprevisibles cambios de composición mineralógica y química que presentarían nuestras materias primas , el sistema de preparación de muestra y análisis debía soslayar tales contingencias y proporcionarnos en todo momento resultados analíticos fiables .

Antes de comprobar tal afirmación con la puesta en servicio de nuestro sistema de control de calidad del crudo a nivel industrial , realizamos una serie de ensayos consistentes en la determinación de la composición de varias muestras de crudo de distinta fábricas , previa preparación de muestra en forma de perla de bórax , aplicando para su análisis en nuestro espectrómetro las curvas de calibración obtenidas con nuestros crudos .

Los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X se han comparado con los que nos proporcionaron los respectivos Laboratorios de las fábricas cuyos crudos estudiamos , obtenidos mediante la vía química tradicional . Se han detallado las diferencias entre las determinaciones mediante el espectrómetro y la vía química (R.X. - V.Q.) . La buena concordancia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas nos permitió dar una validez universal a nuestra afirmación , según se desprende de la observación de las Tablas 8 y 9 .

Una experiencia se realizó con muestras de crudo de una factoría F_1 , sita en nuestra región , que si bien aplica también la técnica de vía seca como proceso productivo , como nuestro caso , en cambio posee unas materias primas totalmente distintas , por su naturaleza y origen geológico . Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 8 .

Tambien expondremos los resultados obtenidos con muestras de crudo procedentes de una fábrica de cemento de un país escandinavo , la factoría F_2 . En ella se sigue el sistema de la vía húmeda para la fabricación de cemento portland. La exposición detallada de los datos encontrados se pone de manifiesto en la Tabla 9 .

En la Tabla 8 sólo se citan los valores de los módulos , de saturación , de sílice y de alúmina , referentes a los calculados a partir del análisis mediante fluorescencia de rayos X y a partir del análisis según la vía química tradicional , así como las diferencias entre los datos obtenidos a partir de ambas técnicas .

En la Tabla 9 se describen los resultados expresados en forma de concentraciones , como tanto por uno , de cada uno de los elementos fundamentales determinados en forma de óxidos , así como los módulos correspondientes calculados de acuerdo con las fórmulas descritas en la sección 1.2 . Tambien se detallan las diferencias entre las determinaciones por vía química y por fluorescencia de rayos X .

De esta manera pudimos determinar " a priori " la bondad del método de análisis expuesto en este trabajo . La experiencia de 6 años , durante los cuales hemos empleado distintos tipos de arcillas y areniscas , nos ha reafirmado nuestra hipótesis (pequeñas diferencias ,V.Q - R.X., en los análisis de una muestra media diaria del clinker producido) .

Nº	MODULO SATURACION CAL			MODULO DE SILICE			MODULO DE ALUMINA		
	R.X.	V.Q.	RX - VQ	R.X.	V.Q.	RX-VQ	R.X.	V.Q.	RX-VQ
1	0,821	0,836	-0,015	2,49	2,46	+0,03	2,26	2,26	-----
2	0,788	0,787	+0,001	2,40	2,40	-----	2,20	2,20	-----
3	0,940	0,937	+0,003	2,65	2,55	+0,10	1,97	1,99	-0,02
4	1,040	1,038	+0,002	2,54	2,46	+0,08	1,97	1,93	+0,04
5	0,819	0,822	-0,003	2,57	2,52	+0,05	2,19	2,17	+0,02
6	0,743	0,745	-0,002	2,54	2,54	-----	2,30	2,33	-0,03
7	0,705	0,707	-0,002	2,48	2,51	-0,03	2,31	2,37	-0,06
8	1,060	1,058	+0,002	2,64	2,49	+0,15	2,13	2,22	-0,09
9	1,045	1,046	-0,001	2,69	2,53	+0,16	2,01	1,98	+0,03
10	1,011	1,026	-0,015	2,87	2,68	+0,19	2,08	2,20	-0,12
11	1,096	1,101	-0,005	2,69	2,42	+0,27	2,01	1,96	+0,05
12	0,900	0,894	+0,006	2,59	2,55	+0,04	1,87	1,95	-0,08
13	1,048	1,032	+0,016	2,68	2,61	+0,07	1,85	1,97	-0,12
14	1,216	1,237	-0,021	2,67	2,42	+0,25	1,80	1,92	-0,12
15	1,299	1,316	-0,017	2,59	2,40	+0,19	1,94	2,07	-0,13

TABLA 8.- Comparación de resultados de unas muestras de crudo , procedentes de la factoria F₁ , analizadas por fluorescencia de rayos X (R.X.) y por vía química tradicional (V.Q.) . Preparadas como perlas de bórax . Se aplicaron nuestras propias curvas de calibración .

Nº	Metodo	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.A.
	V.Q.	0,6681	0,2377	0,0536	0,0222	0,0134	0,889	3,14	2,42
1	R.X.	0,6661	0,2411	0,0519	0,0224	0,0133	0,887	3,24	2,31
	VQ-RX	+0,0020	-0,0034	+0,0017	-0,0002	+0,0001	+0,012	-0,10	+0,11
	V.Q.	0,6981	0,2196	0,0447	0,0187	0,0140	1,027	3,47	2,39
2	R.X.	0,6989	0,2230	0,0403	0,0186	0,0139	1,021	3,77	2,15
	VQ-RX	-0,0008	-0,0034	+0,0044	+0,0001	+0,0001	+0,006	-0,30	+0,24
	V.Q.	0,7330	0,1923	0,0395	0,0157	0,0146	1,232	3,48	2,51
3	R.X.	0,7345	0,1960	0,0337	0,0160	0,0146	1,226	3,93	2,09
	VQ-RX	-0,0015	-0,0037	+0,0058	-0,0003	-----	+0,006	-0,45	+0,42
	V.Q.	0,6822	0,2265	0,0517	0,0210	0,0136	0,963	3,12	2,47
4	R.X.	0,6867	0,2257	0,0476	0,0211	0,0137	0,978	3,27	2,25
	VQ-RX	-0,0045	-0,0008	+0,0039	-0,0001	-0,0001	-0,015	-0,15	+0,22
	V.Q.	0,6859	0,2282	0,0475	0,0197	0,0138	0,969	3,40	2,41
5	R.X.	0,6879	0,2297	0,0436	0,0198	0,0137	0,971	3,61	2,19
	VQ-RX	-0,0020	-0,0015	+0,0039	-0,0001	+0,0001	-0,002	-0,21	-0,22
	V.Q.	0,7353	0,1938	0,0359	0,0154	0,0147	1,236	3,78	2,34
6	R.X.	0,7383	0,1954	0,0311	0,0155	0,0147	1,241	4,18	2,00
	VQ-RX	-0,0027	-0,0016	+0,0048	-0,0001	-----	-0,005	-0,40	+0,34
	V.Q.	0,6352	0,2530	0,0654	0,0287	0,0127	0,790	2,69	2,28
7	R.X.	0,6820	0,2599	0,0663	0,0280	0,0125	0,761	2,75	2,36
	VQ-RX	+0,0072	-0,0069	-0,0009	+0,0007	+0,0002	+0,029	-0,16	-0,08

TABLA 9.- Comparación de resultados de unas muestras de crudo , procedentes de la factoria F₂ , analizadas por fluorescencia de rayos X (R.X.) y por vía química tradicional (V.Q.) . Preparadas como perlas de bórax . Se aplicaron nuestras propias curvas de calibración .

b) EFFECTOS INTERELEMENTALES .

Del estudio de la distribución espectral de las líneas de emisión (K_{α}) y de las discontinuidades de absorción (K_{ab}) de los elementos que nos interesa analizar , Figura 5 , se deduce que no cabe esperar que se originen efectos interelementales de absorción o refuerzo mutuo entre ninguno de los elementos presentes en la muestra , salvo en el caso del potasio y del calcio .

La radiación Ca K_{α} ($\lambda = 3,36 \text{ \AA}$) será más o menos absorbida en función de la concentración de potasio , ($K_{ab} = 3,74 \text{ \AA}$) , a la vez que la intensidad de la línea K K_{α} ($\lambda = 3,07 \text{ \AA}$) será más o menos exaltada en función del contenido en calcio de la muestra ($Ca_{ab} = 3,43 \text{ \AA}$) . Esta acción es más acusada e importante en el caso de la determinación del calcio , cuyos resultados analíticos , por otra parte , interesan conocer con más rigurosidad en un análisis de cemento o material afín , por ser el componente principal .

El efecto del potasio sobre el calcio puede ser previsto teóricamente . El correspondiente factor de corrección para el calcio , en función de la concentración de potasio , se deduce de la siguiente expresión (114) :

$$C_{Ca} = (B_{Ca} + M_{Ca} \cdot R_{Ca}) \cdot (1 + \alpha_{(Ca)(K)} \cdot C_K)$$

siendo en dicha ecuación :

C_{Ca} = concentración del calcio (en %).

B_{Ca} = ordenada en el origen de la curva de calibración trazada para el calcio (impulsos / segundo) .

M_{Ca} = pendiente de la curva de calibración del calcio (impulsos / segundo / %) .

R_{Ca} = intensidad de la radiación Ca K (impulsos / segundo) .

$\alpha_{(Ca)(K)}$ = factor de corrección interelemental debido a la interacción - entre potasio y calcio .

C_K = concentración del calcio (en %) .

Las constantes B_{Ca} y M_{Ca} se determinan experimentalmente , empleando muestras patrones .

$\alpha_{(Ca)(K)}$ es la pendiente de la recta que se obtiene al representar los valores de M_{Ca} en función de las concentraciones de potasio .

Aunque dicha correlación hubiera sido factible calcularla teniendo en cuenta la fórmula descrita , apoyándonos en la rapidez de cálculo del or-

denador de proceso , hemos comprobado que empleando el método de preparación de muestras en forma de - perlas de bórax , y el sistema de calibración que más adelante comentaremos , el efecto de la interacción entre calcio y potasio no es perceptible con muestras en las que la concentración de potasio oscila levemente , como acontece con nuestras muestras de crudo .

Este hecho debe ser atribuido al conocido fenómeno de atenuación de los efectos de matriz que acontece cuando la muestra se somete a una determinada dilución , como ocurre en nuestro caso en la obtención de perlas de bórax (115) .

Discontinuidades de absorción

Lineas de emisión

Mg	K_{ab}	,	$\lambda = 9,51$	Å	Mg	K_{α}	,	$\lambda = 9,88$	Å
Al	K_{ab}	,	$\lambda = 7,95$	Å	Al	K_{α}	,	$\lambda = 8,34$	Å
Si	K_{ab}	,	$\lambda = 6,74$	Å	Si	K_{α}	,	$\lambda = 7,12$	Å
S	K_{ab}	,	$\lambda = 5,01$	Å	S	K_{α}	,	$\lambda = 5,37$	Å
K	K_{ab}	,	$\lambda = 3,43$	Å	K	K_{α}	,	$\lambda = 3,74$	Å
Ca	K_{ab}	,	$\lambda = 3,07$	Å	Ca	K_{α}	,	$\lambda = 3,36$	Å
Fe	K_{ab}	,	$\lambda = 1,74$	Å	Fe	K_{α}	,	$\lambda = 1,93$	Å

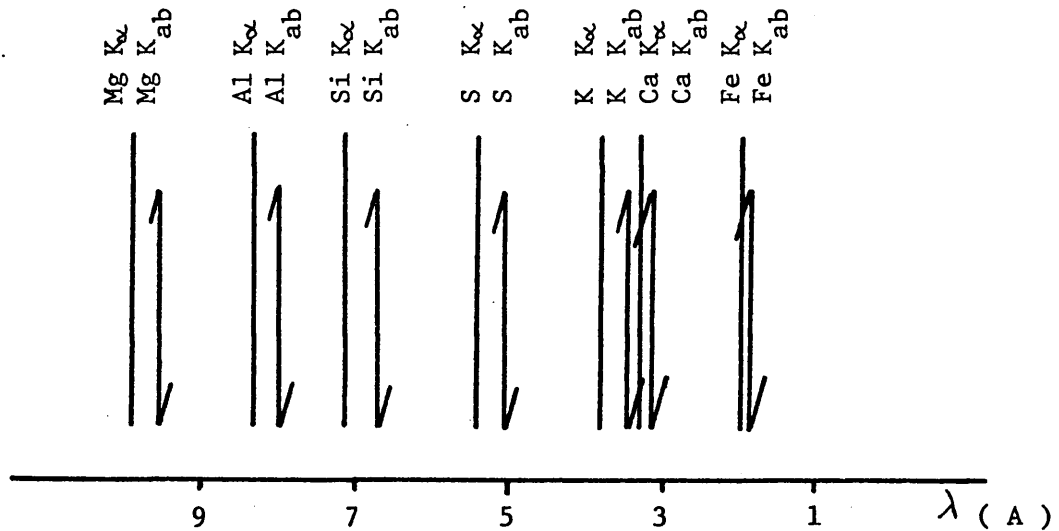


FIGURA 5.- Posiciones relativas de las discontinuidades de absorción, K_{ab} , y de las líneas de emisión, K_{α} , en los elementos analizados en crudos y cementos.

2.2.4.- EFEECTO DE LA TEMPERATURA .

REFUNDICION DE PERLAS .

Entre los factores que pueden alterar los resultados analíticos de muestras preparadas en forma de perlas de bórax , caben destacar la temperatura alcanzada durante la fusión , y el tiempo o duración de la misma .

En cuanto a la temperatura de fusión , nuestra experiencia ha constatado que no altera los resultados obtenidos , siempre que sea lo suficientemente elevada para que asegure una completa disgregación de la muestra y permita obtener , por tanto , una perla homogénea .

La falta de temperatura durante el proceso de fusión se pone de manifiesto porque la perla obtenida presenta puntos opacos , que corresponden a restos de material a analizar que no se han disgregado y fundido homogéneamente con el bórax , o bien por la presencia de burbujas de aire ocluido , motivadas por que la falta de temperatura ha impedido su expulsión completa de la perla .

Muchas pueden ser las causas que motivan la falta o variación de temperatura durante el proceso de fusión . Entre ellas destacaremos :

- El emplear un crisol nuevo . Generalmente , la primera perla obtenida carecerá de la deseada homogeneidad por no haberse alcanzado la temperatura adecuada , a menos de que conscientes de tal circunstancia se procure subsanar . La causa de dicha anomalía suele ser el imperfecto acoplamiento entre el crisol y la bobina inferior , y en tales condiciones , a igualdad de consumo eléctrico se alcanza una temperatura distinta y menor de la habitual .

- El mayor o menor grado de limpieza y de presión del contacto entre el crisol y las piezas que lo sujetan . En función de ello , a igualdad de consumo eléctrico la temperatura alcanzada puede ser distinta .

- El estado de la tela de cuarzo que separa el crisol de la bobina inferior , ya que a medida que va envejeciendo la tela se favorece el paso de calor de la bobina al crisol , permitiendo alcanzar temperaturas más altas .

- La tensión de red , que suele ser el factor más a tener en cuenta en la aplicación del equipo de preparación de muestras en forma de perlas de bórax , si está instalado en una fábrica de cemento . En tales factorías la tensión de red puede variar entre amplios márgenes , al arrancar o parar los potentes motores que mueven la pesada maquinaria .

Si bien todas las citadas circunstancias pueden modificar más o menos profundamente los valores de la temperatura alcanzada durante la fusión , ello no posee excesiva importancia , según hemos podido comprobar experimentalmente , siempre y cuando se alcance una temperatura mínima que garantice la fusión total de la muestra y la homogeneidad del fundido o perla .

En cuanto a la duración del proceso de fusión , si bien se halla programado mediante un temporizador , éste sólo actúa a partir del momento en que se ha alcanzado la máxima temperatura , por lo cual el tiempo total de fusión puede variar dentro de amplios márgenes .

Un caso anormal , y afortunadamente poco frecuente , es la obtención de una perla rota y por tanto no apta para su análisis . De presentarse la citada circunstancia , o bien se desprecia la perla obtenida y se prepara una nueva , partiendo de una muestra de material que se somete al ciclo completo (calcinación , fusión , enfriamiento y chisporroteo) o bien se procede a una refusión de los restos de perla rota obtenida (fusión , enfriamiento y chisporroteo) , a fin de obtener una perla entera y apta para ser introducida en el espectrómetro para su análisis .

El primer caso requiere más tiempo , pues se trata de la elaboración de una perla totalmente

nueva , debiendo pesar las cantidades habituales de muestra y de fundente .

En el segundo caso , el tiempo requerido es menor , pues además de evitarnos el proceso de calcinación , no debe realizarse pesada alguna . Pero la nueva perla que se obtiene nos dará un número - de cuentas distinto (mayor) al que nos hubiera dado la perla obtenida directamente con un único ciclo de fusión , ya que se habrá evaporado una - mayor cantidad de fundente , y por tanto equivaldrá a haber utilizado un factor de dilución menor .

Sin embargo , si el método de calibración - aplicado es correcto , debe prever situaciones como la citada , y los resultados analíticos que nos proporcione deben ser igualmente correctos .

Para asegurarnos de ello y a fin de conocer la real influencia que en los resultados analíticos pudiera poseer el hecho de tener que fundir - una perla más de una vez , se programaron y realizaron una serie de ensayos .

En la Tabla 10 pueden observarse los resultados obtenidos al analizar una muestra de crudo , preparada en forma de perla de bórax , y que se fundió de nuevo y analizó a continuación hasta un total de 4 veces . Si bien el número de impulsos detectados disminuyó notoriamente , los resultados analíticos permanecieron constantes , tanto en cuanto a las concentraciones de los óxidos como a los módulos y contenido en carbonato cálcico .

Nº	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃
1	0,6879	0,2067	0,0563	0,0301	0,0137	1,034	2,389	1,869	0,7844
2	0,6861	0,2078	0,0572	0,0300	0,0137	1,025	2,381	1,905	0,7830
3	0,6867	0,2075	0,0570	0,0299	0,0137	1,028	2,387	1,905	0,7834
4	0,6855	0,2090	0,0569	0,0296	0,0137	1,020	2,412	1,921	0,7825
MEDIO	0,6865	0,2078	0,0569	0,0299	0,0137	1,027	2,392	1,900	0,7833
MINIMO	0,6855	0,2067	0,0563	0,0296	0,0137	1,020	2,381	1,869	0,7825
MAXIMO	0,6879	0,2090	0,0572	0,0301	0,0137	1,034	2,412	1,921	0,7844
DESV.	0,0009	0,0008	0,0003	0,0001	0,0000	0,005	0,012	0,019	0,0007

TABLA 10.- Análisis de una muestra de crudo , en forma de perla de bórax , refundida cuatro veces . Las concentraciones de los distintos óxidos están expresadas en tanto por uno .

No fué posible obtener más de cuatro perlas de una misma muestra , mediante refusión simple , porque las pérdidas de material y fundente - por evaporación , conducían a la obtención de perlas cada vez de menor peso , más delgadas , y con tensiones internas más fuertes , que impidieron obtener la quinta entera .

Preparamos otro ensayo para comprobar la bondad del método de preparación de muestras combinado con la forma de llevar a cabo la calibración del espectrómetro .

Consistió en , partiendo de una perla normal , obtenida pesando inicialmente 0,750 g de muestra y 2,250 g de bórax , analizarla por fluorescencia de rayos X . Después , pesarla , y refundirla con adición de una cantidad de borax igual a la diferencia entre el peso de la perla y los 3,000 g del peso del conjunto muestra más bórax de que se partió . Analizarla de nuevo , y volverla a refundir con adición de nuevo de bórax , en igual proporción . De esta forma , el número de perlas que pudimos obtener fué mucho mayor , limitándolo a doce en nuestro ensayo . Las cuentas o impulsos detectados iban sucesivamente disminuyendo a medida que la perla se obtenía con más cantidad de bórax , ya que con ello la dilución (relación muestra: fundente) iba también aumentando . Sin embargo , los resultados analíticos fueron completamente aceptables , según puede apreciarse observando la Tabla 11 .

N ^o	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃
1	0,6860	0,2108	0,0564	0,0295	0,0137	1,015	2,45	1,91	0,7800
2	0,6883	0,2089	0,0545	0,0310	0,0138	1,028	2,44	1,76	0,7826
3	0,6889	0,2086	0,0541	0,0311	0,0138	1,031	2,45	1,74	0,7833
4	0,6876	0,2092	0,0548	0,0310	0,0138	1,025	2,44	1,77	0,7818
5	0,6848	0,2119	0,0575	0,0284	0,0137	1,007	2,47	2,02	0,7780
6	0,6889	0,2085	0,0541	0,0310	0,0138	1,031	2,45	1,75	0,7833
7	0,6900	0,2071	0,0544	0,0311	0,0138	1,039	2,42	1,75	0,7845
8	0,6884	0,2087	0,0545	0,0310	0,0138	1,029	2,44	1,75	0,7824
9	0,6897	0,2071	0,0549	0,0309	0,0138	1,037	2,41	1,77	0,7842
10	0,6876	0,2087	0,0552	0,0311	0,0138	1,026	2,42	1,78	0,7818
11	0,6896	0,2071	0,0548	0,0311	0,0138	1,037	2,41	1,76	0,7841
12	0,6882	0,2084	0,0547	0,0312	0,0138	1,029	2,42	1,75	0,7825
MEDIO	0,6882	0,2082	0,0550	0,0307	0,0138	1,028	2,44	1,79	0,7824
MINIMO	0,6848	0,2071	0,0540	0,0284	0,0137	1,007	2,41	1,74	0,7786
MAXIMO	0,6900	0,2119	0,0575	0,0312	0,0138	1,039	2,47	2,02	0,7845
DESV.	0,0004	0,0004	0,0005	0,0002	0,0000	0,003	0,01	0,02	0,0004

TABLA 11 .- Análisis de una muestra de crudo en forma de perla de bórax , con posteriores refusiones (y análisis) , partiendo de un peso constante de 3,000 g , adicionando bórax en cada refusión de la perla .

.2.2.5.- REPRODUCIBILIDAD DEL METODO DE ANALISIS .

Otra de las posibles causas de inexactitud analítica es la falta de representatividad de la muestra analizada . Para evitar tal contingencia , las muestras son manualmente homogeneizadas antes de su pesada para la preparación de la perla . Aún cabe la posibilidad de una distinta distribución del material a analizar en la perla , o sea una segregación de la misma .

A fin de conocer el grado de exactitud y la reproducibilidad del método de análisis completo (homogeneidad de la muestra , pesada de muestra y de bórax , preparación de la perla y análisis de la misma) , programamos el análisis de una misma muestra de crudo , en forma de diez distintas perlas , tabulando los resultados obtenidos en la Tabla 12 .

A cada perla se la sometió a un análisis individual , y repetido , obteniendo dos resultados individuales de cada una , en vez del tradicional método de doble análisis , a fin de estar en las peores condiciones posibles .

Las desviaciones estadísticas que se consiguieron fueron muy pequeñas , y totalmente tolerables para el análisis de control de un proceso industrial .

N ^o	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃
1	0,6820	0,2171	0,0538	0,0283	0,0136	0,988	2,641	1,901	0,7797
1	0,6823	0,2171	0,0532	0,0283	0,0136	0,988	2,661	1,879	0,7800
2	0,6821	0,2176	0,0532	0,0282	0,0136	0,987	2,667	1,883	0,7798
2	0,6811	0,2177	0,0541	0,0282	0,0136	0,984	2,641	1,916	0,7790
3	0,6849	0,2142	0,0537	0,0283	0,0136	1,004	2,610	1,897	0,7821
3	0,6860	0,2132	0,0536	0,0283	0,0137	1,010	2,600	1,894	0,7829
4	0,6835	0,2177	0,0518	0,0281	0,0136	0,991	2,718	1,840	0,7809
4	0,6826	0,2170	0,0535	0,0281	0,0136	0,990	2,657	1,901	0,7802
5	0,6825	0,2177	0,0528	0,0282	0,0136	0,988	2,686	1,872	0,7801
5	0,6821	0,2178	0,0531	0,0281	0,0136	0,987	2,676	1,887	0,7798
6	0,6817	0,2182	0,0530	0,0282	0,0136	0,984	2,685	1,881	0,7795
6	0,6835	0,2158	0,0532	0,0286	0,0136	0,996	2,635	1,854	0,7809
7	0,6844	0,2161	0,0519	0,0287	0,0136	0,998	2,677	1,805	0,7816
7	0,6816	0,2176	0,0540	0,0280	0,0136	0,986	2,652	1,928	0,7794
8	0,6880	0,2116	0,0532	0,0281	0,0137	1,021	2,598	1,889	0,7845
8	0,6856	0,2136	0,0536	0,0284	0,0137	1,008	2,603	1,887	0,7826
9	0,6829	0,2167	0,0531	0,0284	0,0136	0,992	2,656	1,869	0,7805
9	0,6829	0,2168	0,0531	0,0284	0,0136	0,992	2,656	1,871	0,7804
10	0,6863	0,2123	0,0539	0,0286	0,0137	1,013	2,570	1,885	0,7831
10	0,6857	0,2128	0,0541	0,0286	0,0137	1,010	2,571	1,889	0,7826
MEDIO	0,6836	0,2159	0,0533	0,0283	0,0136	0,996	2,643	1,881	0,7810
MINIMO	0,6811	0,2116	0,0518	0,0280	0,0136	0,984	2,570	1,805	0,7790
MAXIMO	0,6880	0,2182	0,0541	0,0287	0,0137	1,021	2,718	1,928	0,7845
DESV.	0,0019	0,0020	0,0006	0,0001	0,0000	0,010	0,038	0,026	0,0015

• TABLA 12 .- Reproducibilidad del método analítico .
 Dos análisis consecutivos , simples , de 10 perlas
 de una misma muestra de crudo . Las concentraciones
 de los distintos óxidos están expresadas en forma de
 tanto por uno .

2.2.6.- PROBLEMAS DE FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO DE

PREPARACION DE PERLAS DE BORAX .

Después de seis años de ininterrumpido funcionamiento del equipo , poseemos conocimiento de los más frecuentes problemas que suele presentar , así como de las piezas de recambio que , a nuestro juicio , son más imprescindibles .

El material que se coloca encima de la bobina inferior o espiral de inducción y debajo del crisol , es de naturaleza cuarzosa . Su misión es evitar el íntimo contacto entre el cobre de la bobina y el platino del crisol , lo que podría - conducir a la fusión del crisol .

Dicho material puede presentarse en dos formas : como un disco , sólido , o como un tejido . El primero no es aconsejable ya que se rompe con mucha frecuencia , en muchas ocasiones ya a la primera perla , obligando a su sustitución por - otro disco nuevo . La tela de cuarzo posee una vida útil mucho más larga , ya que se puede utilizar - ininterrumpidamente mientras no se cambie el crisol , ya sea para reformarlo o para reconstruirlo , lo cual acontece al cabo de 20 a 50 perlas , número que depende de lo nuevo que sea el crisol en cuestión .

Cuando un crisol se utiliza por primera vez , la perla se despega con suma facilidad del mismo por acción de la chispa de alto voltaje que se le aplica durante el enfriamiento de la misma . Incluso es posible obtener algunas perlas enteras y aptas para su análisis sin aplicar el dispositivo de chisporroteo del equipo semiautomático de preparación de perlas . Sin embargo , a medida que el crisol es utilizado y en función del número de perlas consecutivas con él obtenidas , el despegue de la perla se hace más difícil , aunque el chisporroteo funcione perfectamente , con lo cual la probabilidad de obtener perlas rotas aumenta . Ello se debe a que el fondo del crisol se deforma y la perla no posee una sección constante .

El crisol que ha sido ya muy utilizado suele tener su fondo algo rugoso , y con ello se favorece la adherencia entre perla y crisol , siendo más difícil obtener perlas enteras . En tales circunstancias hemos observado que unos golpecitos al crisol facilitan la obtención de perlas enteras , si bien obligan a enviarlo con mayor frecuencia al laboratorio para su limpieza y conformación .

Las bobinas de inducción , espirales de cobre , pueden agujerarse con el tiempo , en función de la naturaleza del agua que las atraviesa , que debe ser muy pura y blanda para evitar incrustaciones que disminuirían el caudal circulante . Se recomienda efectuar la reparación de los posibles poros o grietas que presenten mediante soldadura con plata , si bien si dichas fugas se repiten

con cierta frecuencia , lo más aconsejable es su sustitución por otra de nueva . Por ello , ambas bobinas deberían constituir parte del conjunto de piezas de recambio que deben poseer los utilizadores de un equipo de preparación de muestras en forma de perlas de bórax , si con él pretenden llevar el control de calidad de un proceso industrial , o quieren evitarse los posibles paros que su falta les ocasione .

Aunque el fundente utilizado desde un principio ha sido bórax anhidro de la firma Merck , y no ha causado problemas analíticos , debe tenerse presente que , en presencia de la humedad ambiental , el producto puede absorber cantidades indeterminadas de agua por lo que , independientemente del error que se introduciría en la pesada , variará también el factor de dilución real de la muestra una vez calcinada . Por ello guardamos el fundente en pequeñas cápsulas , cerradas con un vidrio de reloj adecuado , que se llenan reponiendo las cantidades consumidas a medida que se necesitan . Además , habrá de preverse la influencia de la posible hidratación del bórax en los resultados , que conducirán a una variación del factor de dilución, que se ha comentado con anterioridad (sección 2.2.2.) y que hemos resuelto mediante un sistema especial de calibración que se describirá en la sección 3.1. .

Cuando en algunas ocasiones hemos deseado preparar perlas utilizando un fundente hidratado , ya sea borato de sodio o de litio , u otro , la proyección de material

durante el proceso de fusión es imposible de evitar , ya que se forman enormes burbujas de aire y de vapor de agua , que al explotar expulsan cantidades incontrolables de material fundido , muestra o/y fundente , al exterior . Un fenómeno análogo se produce si una muestra de crudo , u otro material que pueda liberar gases durante su calcinación , no ha sido sometida adecuadamente al proceso previo de calcinación , pues al iniciar la fusión los gases que se liberan (anhídrido carbónico fundamentalmente en el caso de muestras de crudo) producen la ya citadas burbujas que al explosionar proyectan parte del fundido .

Un factor muy importante a tener en cuenta para la ininterrumpida y económica utilización de la técnica de preparación de muestras en forma de perlas de bórax , es la durabilidad del crisol de aleación de platino en donde se realiza la calcinación y fusión de la muestra, y que puede manifestarse en forma de número de perlas que permite obtener un crisol antes de proceder a su fusión y confección .

Con objeto de evitar la dependencia de firmas extranjeras para el suministro y reparación de tales crisoles , según aconsejó inicialmente la empresa suministradora del equipo de preparación de perlas , nos pusimos en contacto con una empresa española especializada en la confección de útiles de laboratorio con metales preciosos , SEMPSA , la cual aceptó fabricarnos y repararnos dichos crisoles , de acuerdo con los planos y aleación que les proporcionamos .

Así se procedió a la fabricación de los primeros crisoles , según la siguiente aleación especial :

platino	8 5 0 / 0 0 0
rodio	1 0 0 / 0 0 0
oro	5 0 / 0 0 0

Con cada crisol conseguimos obtener , como máximo , un total de 100 a 150 perlas . La aparición de grietas era la causa más frecuente de inutilización del crisol , pues por ellas se perdía material fundido con lo que se falsearía el análisis , además de que imposibilitaba la obtención de perlas enteras y aptas de ser analizadas directamente .

Cada vez que el fondo del crisol se deformaba y se curvaba , las perlas obtenidas eran deformes , poseyendo un grosor irregular , siendo muy difícil obtenerlas enteras . Entonces se remitían a nuestro laboratorio donde procedíamos a su limpieza , conformación , templado y pulido , quedando en condiciones de ser reutilizados .

Cuando el crisol presentaba grietas nos veíamos obligados a remitirlo a la empresa especializada para que procediesen a su fusión , afinado y construcción de un nuevo crisol .

Ya en la puesta en marcha del equipo , en 1.970 , disponíamos de dos líneas de fabricación , por lo que el control de calidad requería el análisis de unas 75 muestras de crudo al día , que preparábamos en forma de perlas de

bórax , por lo que la duración máxima de un crisol era de unos dos días , no de utilización ininterrumpida - del mismo , sino tras ser enviado repetidas veces a - nuestro laboratorio para su limpieza y conformación .

La escasez de crisoles nos obligó , en ocasiones extremas , a reducir la frecuencia de análisis , y en algún momento estuvimos a punto de retornar al clásico control de crudo por valoración de carbonatos , por falta de crisoles .

No es pues de extrañar que dedicásemos nuestros esfuerzos a la búsqueda de una nueva aleación que nos - permitiera la obtención de crisoles más durables , capaces de permitir obtener un mayor número de perlas .

A tal fin se ensayó una aleación constituida por un 90 % de platino y un 10 % de rodio , que desde luego poseía una mayor dureza . No resultó adecuada porque el ángulo de mojado del material fundido con el crisol era tal que éste tendía a salirse del crisol .

Se ensayaron crisoles fabricados con muy distintas aleaciones . El problema de la aparición de grietas - parecía tener menor importancia a medida que disminuía la cantidad de rodio en la aleación , si bien disminuía también su resistencia mecánica . Por otra parte , el oro se nos manifestó como metal imprescindible para obtener una aleación que se caracterizara por poseer el adecuado ángulo de mojado con respecto al material fundido , evitando así

que éste se desparramara fuera del crisol ; en cambio ,
aumentaba la maleabilidad del mismo .

Al fin hallamos la aleación idónea para la confección de crisoles , y que es la constituida por :

platino	9 5 0 / 0 0 0
oro	5 0 / 0 0 0

Con esta aleación el crisol es mucho más deformable , pero el material no se proyecta fuera del mismo , y en definitiva , la durabilidad aumenta considerablemente .

Esta aleación es la que venimos utilizando ininterrumpidamente desde principios de 1.972 . Y aprovechando precisamente su maleabilidad , su conformación es fácil de realizar en nuestro laboratorio . Para poder aplanar el fondo del crisol y darle la adecuada forma a sus alas , construimos una prensa especial , de manipulación manual , que ha demostrado ser muy eficaz durante los cuatro años de funcionamiento diario de la misma .

Con esta nueva aleación y con la ayuda de la prensa antes citada , la durabilidad de los crisoles ha aumentado considerablemente , siendo en la actualidad unas 5 a 6 veces superior , como mínimo , a la que poseían los primeros crisoles . Se han conseguido obtener unas 800 - 1.000 perlas , y aún más , con un único crisol , con las correspondientes limpiezas y conformaciones efectuadas en nuestro laboratorio , antes de precisar mandarlo refundir y reconstruir por la empresa especializada .

Los logros alcanzados con la citada aleación fueron expuestos públicamente por el autor de esta memoria en una comunicación presentada al " IX Colloque International sur l'analyse de la matière " , en octubre de 1.972 (105) .

A principios de la presente década la aleación de platino-rodio-oro era la utilizada más ampliamente para la fabricación de crisoles dedicados a la elaboración de perlas para su posterior análisis por fluorescencia de rayos X . A partir de 1.975 , es la aleación de platino-oro la utilizada más comunmente para el mismo fin ya citado .

La mayor o menor durabilidad de los crisoles tiene una gran importancia desde el punto de vista económico . Teniendo en cuenta los precios que rigen en la actualidad para la reparación de los crisoles , y el número de perlas que pueden obtenerse de cada crisol , cada perla cuesta unas 2,50 pts en concepto del importe del crisol . Asimismo , y con referencia al fundente utilizado , bórax anhidro Merck , ref. 6.304 , del que empleamos 2,250 g en la confección de una perla , el precio de una perla, en concepto del fundente empleado , es de unas 6 pesetas .

#

2.3.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN AL METODO
=====

DE PREPARACION DE MUESTRAS EN FORMA DE PASTILLAS
=====

PRENSADAS .
=====

Como ya se ha dicho en la sección 2.2., el método universal en que se basa el control de calidad que se expone en esta memoria es el de preparación de muestras en forma de perlas de bórax . Hemos deseado conocer también las distintas variables que afectan al método de preparación de muestras en forma de pastillas prensadas ante la posibilidad de que , debido a un posible fallo del método de fusión con bórax , tuviésemos que recurrir al mismo .

Según ya comentamos con anterioridad , para la determinación del contenido en anhídrido sulfúrico en cementos , no es recomendable la aplicación del método de fusión , debido a que durante los procesos de calcinación y de fusión se pierden cantidades importantes e incontrolables de dicho componente , alterando los resultados analíticos a obtener , dependiendo éstos de la temperatura alcanzada y de la duración de dichas operaciones . Por ello , el control de la molienda de cemento lo venimos realizando sobre muestras preparadas en forma de pastillas prensadas , si bien el control del crudo se efectúa sobre muestras preparadas en forma de perlas .

En las numerosas visitas que hemos efectuado a fábricas de cemento , tanto nacionales como extranjeras , hemos constatado que para el control del crudo se emplea la técnica de preparación de muestra en forma de pastilla prensada .

En el ya citado " IX Colloque International sur l'analyse de la matiere " , de Toulouse , entre los muchos especialistas en el tema asistíamos la mayoría de los cementeros europeos que en aquella fecha utilizábamos la fluorescencia de rayos X como técnica analítica ; se programó una reunión conjunta para comparar nuestras experiencias analíticas , llegando a las siguientes conclusiones :

Se coincidió en considerar que los resultados más exactos se obtenían al analizar muestras preparadas en forma de perla , y esta técnica se utilizaba unánimamente en todos los laboratorios de fábricas , grupos de fábricas o centros de investigación de la industria del cemento . La preparación de la perla se hacía de forma manual , obteniendo un elevado número de perlas partidas , no aptas para su análisis directo , que debían molturarse y empastillar para ser introducidas en el espectrómetro . Esta técnica compleja , compuesta de ambos métodos de preparación de muestra , era muy larga pero proporcionaba los resultados analíticos óptimos . Sin embargo , era inadecuada , debido al mucho tiempo que precisaba , para llevar el control de calidad del crudo .

En la visita que se efectuó posteriormente a algunas fábricas de cemento , observamos que realizaban un " control " del control , consistente en analizar las muestras medias de los cierres mediante preparación de muestra en forma de perla de bórax , a pesar de que el control de calidad lo llevaban mediante el análisis de muestras preparadas en forma de pastillas prensadas . Se comparaban los resultados analíticos del promedio de análisis de pastillas con el análisis de la muestra promedio en forma de perla , y de existir discrepancia se daba mayor fiabilidad a los resultados que proporcionó el análisis de la perla , modificando adecuadamente los módulos de consigna para el próximo cierre .

En el caso del material crudo el problema es distinto que si se trata de cemento (en el cual los efectos mineralógicos se hallan minimizados por la clinkerización que ha sufrido) . Según hemos comentado en la sección 2.2.3 , las muestras de crudo a la salida del molino deben ser reducidas a un tamaño menor , a fin de alcanzar un tamaño medio de la partícula de unos 10 micrones o menos , para conseguir que los resultados analíticos no se vean influenciados por la variación de las proporciones de las materias primas utilizadas en la molienda . Dicha granulometría es prácticamente imposible de conseguir en un control de proceso , por falta de tiempo , por lo que subsistirán los problemas motivados por los efectos de matriz .

La molienda fina , realizada en el laboratorio mediante un molino oscilante o vibratorio , debe proporcionarnos un tamaño de grano tal que los efectos perturbadores sean mínimos y así los resultados analíticos a obtener serán fiables.

Es por ello interesante estudiar , en primer lugar , los posibles aditivos de molienda - que faciliten dicha operación , estudiando la dosificación de los mismos y el tiempo mínimo de molienda que se precisa .

Entre los aditivos de molienda que hemos ensayado podemos citar : agua , alcohol etílico , alcohol propílico , acetona , trietanolamina , ácido esteárico , ácido palmítico , etc. . Con cada uno se observó las mejoras que se obtenían con las distintas dosificaciones a utilizar , así como los efectos secundarios que ocasionaban (formación de barro , fácil o difícil limpieza del contenedor , necesidad o no de un secado previo de la muestra molida antes de empastillarla , etc.) .

De entre todos los aditivos de molienda que ensayamos , finalmente elegimos a la trietanolamina , que utilizamos en la proporción del 1 % en volúmen .

Para determinar su eficacia , estudiar su dosificación óptima y evaluar el tiempo de molienda más breve posible , podíamos realizar distintos tipos de ensayos .

Podíamos determinar la finura del material , en un tamiz adecuado ; pero la operación era muy entretenida , y poco reproducible , por utilizar tamices de luces muy pequeñas . Se podía ensayar la superficie específica del material molido , pero la gran finura del mismo motivaba su apelmazamiento , - lo que falsificaba dicha determinación .

Nos decidimos por otro procedimiento , más empírico y real : observar los resultados analíticos de una determinada muestra de material crudo , al variar la dosificación del aditivo de molienda y la duración de ésta . Los resultados se ponen de manifiesto en la Tabla 13 y en la Figura 6 .

Los resultados se consideran como aceptables cuando un mayor contenido de aditivo o un más largo periodo de molienda no modifican las cuentas o impulsos detectados , para cada canal o elemento a determinar .

El tramo recto de las gráficas expuestas en la Figura 6 , pone de manifiesto que una posterior reducción de tamaño no mejora los efectos nocivos - cristalográficos o de microheterogeneidad , siendo - pues innecesario incrementar la dosificación de aditivo o el tiempo de molienda .

Los mejores resultados se han obtenido con moliendas de 25 g de crudo , y $0,25 \text{ cm}^3$ (5 gotas) de trietanolamina , con un tiempo de molienda de cuatro minutos .

Tiempo de molienda (Segundos)	I m p u l s o s			
	x100 Ca	x10 Fe	x10 Al	x10 Si
0	57.818	14.179	4.094	6.628
15	57.864	12.927	3.159	6.637
30	57.216	12.795	2.779	6.786
45	56.972	12.704	2.641	6.827
60	56.910	12.704	2.580	6.823
75	57.064	12.698	2.585	6.866
90	56.545	12.722	2.517	6.956
105	56.415	12.701	2.480	6.966
120	56.100	12.672	2.450	6.978
150	56.208	12.705	2.445	7.048
180	56.307	12.710	2.441	7.154
210	56.376	12.730	2.455	7.153
240	56.378	12.730	2.455	7.153
270	56.450	12.780	2.478	7.140
300	56.276	12.730	2.435	7.146
330	56.267	12.730	2.435	7.146
360	56.255	12.775	2.487	7.187

TABLA 13 .- Influencia del tiempo de molienda en una muestra de crudo preparada como pastilla prensada .

Molienda de 25 g de muestra y 0,25 cm³ de trietanolamina,

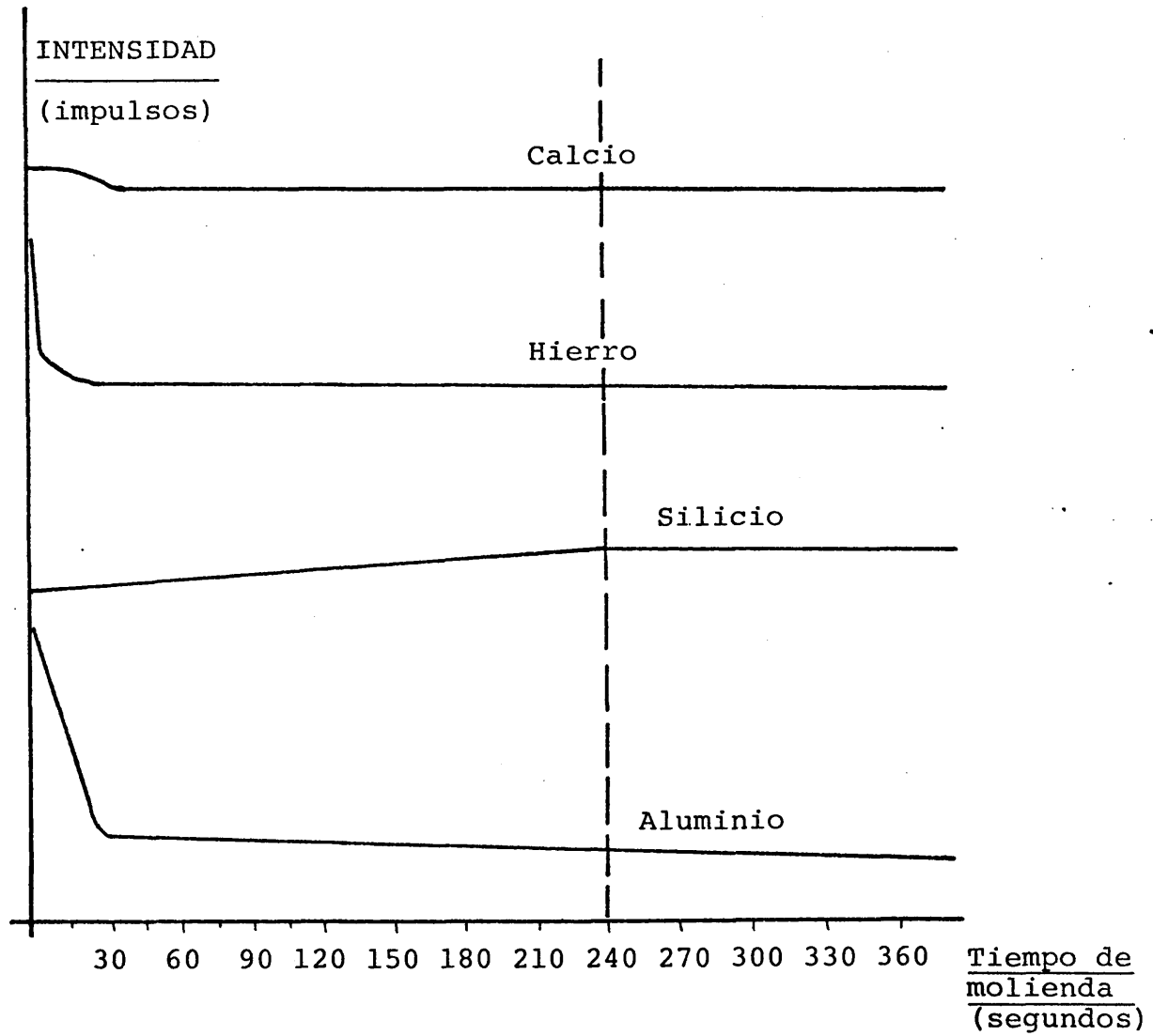


FIGURA 6 .- Relación entre la intensidad de fluorescencia de Rayos X y el tiempo de molienda .

Respecto al método de preparación de pastillas prensadas , nos remitimos a lo expuesto en la sección 2.1.3. . Para conocer la reproducibilidad total del método (preparación de muestra como pastilla y análisis de la misma), programamos unos ensayos paralelos a los realizados para perlas , que comentamos en 2.2.5. .

De una muestra de crudo se hicieron dos fracciones , después de ser bien homogeneizada . Una se utilizó para preparar diez pastillas , sin molienda previa , analizándose dos veces por análisis sencillo . La otra fracción se sometió a molienda fina de laboratorio , y después se empleó para confeccionar diez pastillas , analizándolas después dos veces con análisis individual . Los resultados se exponen, respectivamente , en la Tabla 14 y en la Tabla 15 .

Debemos destacar la menor dispersión alcanzada cuando se sometió la muestra previamente a una molienda fina , cosa lógica por haberse reducido los efectos matriz y haber logrado una mejor homogeneización de la muestra . Sin embargo , la desviación es mayor que cuando se analizó una muestra de crudo en forma de perlas(Tabla 12) .

Además , los resultados medios de ambas determinaciones son muy distintos , en especial en cuanto concierne a los módulos de sílice y de alúmina . Los datos más exactos se obtuvieron con pastillas que previamente se sometieron a molienda fina del material crudo .

N°	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.S.	CaCO ₃
1	0,6563	0,2069	0,0869	0,0297	0,0131	0,935	1,773	2,927	0,7601
1	0,6551	0,2079	0,0872	0,0296	0,0131	0,930	1,777	2,943	0,7591
2	0,6638	0,2008	0,0848	0,0306	0,0132	0,972	1,740	2,770	0,7660
2	0,6633	0,2020	0,0842	0,0305	0,0132	0,968	1,760	2,756	0,7656
3	0,6623	0,2026	0,0851	0,0302	0,0132	0,963	1,756	2,817	0,7647
3	0,6626	0,2023	0,0850	0,0302	0,0132	0,965	1,754	2,809	0,7650
4	0,6596	0,2037	0,0868	0,0299	0,0131	0,952	1,744	2,901	0,7626
4	0,6611	0,2042	0,0848	0,0298	0,0132	0,956	1,779	2,841	0,7639
5	0,6604	0,2034	0,0860	0,0301	0,0132	0,956	1,751	2,858	0,7633
5	0,6599	0,2033	0,0868	0,0299	0,0131	0,954	1,761	2,902	0,7629
6	0,6572	0,2034	0,0881	0,0297	0,0131	0,943	1,736	2,962	0,7608
6	0,6559	0,2058	0,0884	0,0298	0,0131	0,937	1,739	2,967	0,7597
7	0,6618	0,2027	0,0852	0,0303	0,0132	0,962	1,754	2,816	0,7644
7	0,6612	0,2026	0,0885	0,0303	0,0132	0,960	1,744	2,829	0,7640
8	0,6533	0,2077	0,0893	0,0294	0,0130	0,925	1,749	3,037	0,7577
8	0,6540	0,2080	0,0885	0,0293	0,0130	0,926	1,767	3,019	0,7583
9	0,6579	0,2056	0,0864	0,0298	0,0131	0,943	1,768	2,893	0,7614
9	0,6568	0,2050	0,0881	0,0299	0,0131	0,941	1,736	2,946	0,7604
10	0,6659	0,2006	0,0829	0,0306	0,0133	0,980	1,766	2,710	0,7677
10	0,6643	0,2002	0,0849	0,0306	0,0132	0,975	1,732	2,772	0,7664
MEDIO	0,6596	0,2040	0,0863	0,0300	0,0131	0,952	1,753	2,874	0,7627
MINIMO	0,6533	0,2002	0,0829	0,0296	0,0130	0,925	1,732	2,710	0,7577
MAXIMO	0,6659	0,2080	0,0899	0,0306	0,0133	0,980	1,779	3,037	0,7677
DESV .	0,0035	0,0023	0,0016	0,0003	0,0000	0,016	0,014	0,088	0,0028

TABLA 14 .- Análisis de una muestra en forma de diez pastillas , sin haber efectuado molienda previa .

Concentraciones expresadas en tanto por uno .

N°	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	SAT.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃
1	0,6806	0,2072	0,0642	0,0284	0,0136	1,008	2,237	2,259	0,7790
1	0,6797	0,2080	0,0646	0,0281	0,0135	1,004	2,241	2,291	0,7783
2	0,6835	0,2047	0,0639	0,0284	0,0136	1,024	2,214	2,248	0,7812
2	0,6846	0,2044	0,0630	0,0285	0,0136	1,028	2,229	2,200	0,7821
3	0,6801	0,2085	0,0638	0,0281	0,0136	1,003	2,265	2,267	0,7786
3	0,6813	0,2070	0,0640	0,0282	0,0136	1,011	2,243	2,272	0,7795
4	0,6741	0,2126	0,0660	0,0276	0,0134	0,975	2,270	2,388	0,7740
4	0,6772	0,2104	0,0649	0,0278	0,0135	0,990	2,269	2,333	0,7764
5	0,6790	0,2084	0,0650	0,0279	0,0135	0,999	2,241	2,323	0,7778
5	0,6778	0,2097	0,0650	0,0278	0,0135	0,993	2,255	2,333	0,7769
6	0,6773	0,2091	0,0661	0,0278	0,0135	0,993	2,224	2,378	0,7765
6	0,6779	0,2094	0,0652	0,0277	0,0135	0,994	2,252	2,349	0,7770
7	0,6794	0,2079	0,0651	0,0280	0,0135	1,003	2,230	2,325	0,7781
7	0,6803	0,2074	0,0648	0,0279	0,0136	1,006	2,235	2,316	0,7788
8	0,6783	0,2085	0,0657	0,0278	0,0135	0,998	2,227	2,356	0,7773
8	0,6796	0,2071	0,0657	0,0279	0,0135	1,005	2,210	2,355	0,7783
9	0,6775	0,2099	0,0652	0,0277	0,0135	0,992	2,256	2,355	0,7767
9	0,6769	0,2106	0,0652	0,0276	0,0135	0,988	2,269	2,359	0,7762
10	0,6810	0,2074	0,0639	0,0282	0,0136	1,009	2,248	2,264	0,7793
10	0,6818	0,2070	0,0633	0,0283	0,0136	1,013	2,258	2,237	0,7800
MEDIO	0,6794	0,2083	0,0647	0,0280	0,0135	1,002	2,244	2,310	0,7781
MINIMO	0,6741	0,2044	0,0630	0,0276	0,0135	0,975	2,210	2,200	0,7740
MAXIMO	0,6846	0,2126	0,0661	0,0284	0,0136	1,028	2,270	2,388	0,7821
DESV.	0,0024	0,0018	0,0008	0,0002	0,0000	0,012	0,017	0,051	0,0019

Tabla 15 .- Análisis de una muestra en forma de diez pastilla , trás haberla sometida a una molienda previa .
 Concentraciones expresadas en tanto por uno .
 Molienda de 25 g de muestra y 0,25 cm³ de trietanolamina, durante 4 minutos .

III . R E S U L T A D O S

#####

3.1.- CALIBRACION DEL ESPECTROMETRO . =====

Como en cualquier técnica física de análisis , la fluorescencia de rayos X requiere una serie de muestras , de análisis perfectamente conocido , para proceder a la calibración del espectrómetro .

Consideramos oportuno exponer un primer apartado referente a la descripción detallada de las condiciones de trabajo del espectrómetro , - así como de sus características más sobresalientes .

A continuación comentaremos la problemática elección de las muestras de calibración , así como la forma de obtener sus análisis químicos de modo que podamos darles el máximo grado de confianza .

Después representaremos las curvas de calibración , relacionando las concentraciones de cada elemento frente a sus intensidades de fluorescencia de rayos X , comprobando la mayor o menor linealidad de las mismas .

Finalmente se detallará la formulación matemática más oportuna para la introducción en el ordenador de las curvas de calibración .

3.1.1.- ELECCION DE LAS RADIACIONES ANALITICAS
Y DE LAS CONDICIONES DE TRABAJO .

Todos los elementos de interés analítico presentes en crudos y cementos son de bajo número atómico : magnesio , aluminio , silicio , azufre , potasio , calcio , hierro . Por ello las radiaciones de fluorescencia que emiten poseen poca energía , y se denominan radiaciones blandas . Por este motivo , todas las determinaciones analíticas se realizan en vacío , pues de efectuarse al aire éste absorbería un elevado porcentaje de la radiación secundaria o de fluorescencia , llegando a absorber hasta un 100 % en el caso de los elementos más ligeros , para el camino óptico del espectrómetro empleado (unos 24 cm) .

Por tener que analizar elementos ligeros , el detector a emplear es el proporcional de flujo . Tan sólo para la determinación del hierro podríamos haber empleado el detector de centelleo . Pero a fin de unificar el tipo de detector , hemos preferido utilizar el detector proporcional de flujo para todos los elementos .

Sin embargo , las ventanas de los detectores son más delgadas para los elementos más ligeros , a fin de que en los mismos la ventana absorba la mínima radiación de fluorescencia , ya de por si escasa en tales elementos .

El tubo de rayos X posee su anticátodo de cromo , material más adecuado cuando se pretende analizar por fluorescencia de rayos X los elementos ligeros que hemos citado anteriormente . Es capaz de desarrollar una potencia máxima de trabajo de 2,8 Kw , si bien sus condiciones habituales de utilización son 50 Kv y 50 mA , con un consumo de 2,5 Kw .

El gas de los detectores proporcionales de flujo es una mezcla de argon y metano , siendo suministrado por la Sociedad Española del Oxígeno , quien lo comercializa bajo el nombre de - Gas P R , y está constituido por un 90 % de argon y un 10 % de metano . Hemos tomado como norma no agotar por completo el contenido de las botellas del gas PR , pues al final de las mismas la composición del gas puede alterarse y además pueden producirse arrastres de partículas sólidas , con lo que variarían las respuestas de los detectores o se contaminarían los filamentos de los mismos , falseando los resultados analíticos .

La resolución de los detectores proporcionales de flujo (116) debe mantenerse siempre por debajo de unos valores máximos , distintos para cada elemento o canal , a fin de obtener resultados exactos . De superarse dichos valores , debe procederse a la limpieza de los filamentos de los detectores , o mejor aún a su sustitución por nuevos filamentos , comprobando después que la nueva

resolución de los detectores está dentro de los límites tolerados . Normalmente tales sustituciones se efectúan con una frecuencia semestral .

Los distintos canales van equipados con su colimador primario , tipo Soller , que puede ser de 450 μ ó de 900 μ de separación entre láminas , según la radiación a analizar . No existe colimador secundario propiamente dicho , actuando como tal - las rejillas existentes a la entrada del detector proporcional de flujo .

Las muestras de crudo , preparadas en forma de perlas de bórax , se analizan aplicando el método relativo de análisis , respecto a una muestra patrón de vidrio , de composición análoga a la de un crudo , habiendo seleccionado unos definidos valores de cuentas prefijadas en todos y cada uno de los elementos a analizar .

En los análisis de cementos , en los que determinamos su contenido en anhídrido sulfúrico , ausente en la muestra sintética de vidrio , el análisis de las muestra preparadas en forma de pastillas prensadas , se efectúa mediante el método absoluto , durante 40 segundos .

Todos los análisis se efectúan por duplicado , y cuando la diferencia absoluta entre ambos es menor que unos valores definidos de antemano , su media se considera como resultado del análisis . En caso contrario , no se aceptan los resultados , debiendo - efectuar un doble análisis de la muestra .

Como es lógico imaginar , debemos efectuar con más frecuencia recalibraciones de cementos que de crudos , ya que en los primeros aplicamos el método absoluto de análisis , mientras que en los segundos utilizamos el método relativo .

Las condiciones de análisis del espectrómetro se resumen en la siguiente Tabla 16 en donde se detallan las características individuales de cristales , línea analítica que detectamos y su correspondiente longitud de onda , los ángulos de posicionado de los detectores , el espesor de las ventanas de mylar que posee cada detector y los tipos de colimadores primarios que posee cada canal .

No nos ha parecido oportuno tabular las características de la discriminación de altura de impulsos de cada canal , detallando la atenuación , ventana y nivel mínimo que caracteriza a cada elemento , porque estas condiciones varían con el tiempo , así como al modificar la tensión de los detectores de flujo , o al sustituir un filamento por otro .

* * *

Canal	Elemento	Línea analítica	$\lambda(\text{Å})$	Cristal	Angulo (2θ)	Ventana (μ)	Colimador primario (μ)
1	Ca	K_{α}	3,360	EDDT(*)	99,5	6	450
2	Fe	K_{α}	1,936	LiF(**)	57,5	6	450
3	Al	K_{α}	8,339	PE(***)	145,0	1	900
4	Si	K_{α}	7,126	PE	109,2	1	900
5	K	K_{α}	3,744	EDDT	50,3	6	450
6	S	K_{α}	5,373	PE	75,5	6	450

(*) EDDT = Dextro-tartrato de etilendiamina , (020) , $2d=8,808 \text{ Å}$

(**) LiF = Fluoruro lítico , (200) , $2d=4,028 \text{ Å}$

(***) PE = Penta eritritol , (002) , $2d=8,742 \text{ Å}$

Tabla 16 .- Condiciones de análisis empleadas en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X utilizado en el control de calidad del proceso .

3.1.2.- ELECCION Y ANALISIS DE LAS MUESTRAS

DE CALIBRACION .

Para la calibración del espectrómetro , para el análisis del material crudo , seleccionamos unas muestras de dicho material , cuya composición química cubría todas las posibles variaciones del mismo a la salida de los molinos de crudo . El grado de saturación de las mismas estaba comprendido entre 70 y 140 % .

Dichas muestras, retiradas en cantidades importantes , fueron muy bien homogeneizadas y posteriormente remitidas a cuatro laboratorios para que procedieran a su análisis aplicando la vía química tradicional .

Dos de dichos laboratorios pertenecían a organismos oficiales españoles , especializados en análisis químicos de materiales de construcción . Otro era el laboratorio de una empresa europea , no española , de maquinaria para fabricación de cemento . Y el cuarto era el propio laboratorio de Cementos Molins S.A. .

Pretendíamos considerar como análisis químico real de las citadas muestras , a la media de los resultados analíticos obtenidos por los cuatro laboratorios , y utilizarlos para la calibración del espectrómetro .

Pero los resultados que recopilamos presentaban una dispersión tan elevada , que fué imposible pretender calcular la media de los mismos . Un ejemplo de ello se pone de manifiesto en la Tabla 17 , donde se citan los resultados obtenidos por los cuatro laboratorios al analizar dos de las muestras en cuestión .

Se observó , en cambio , que había una dispersión mucho menor en los resultados de cuatro determinaciones de cada muestra de crudo , - realizadas por distintos laborantes de Cementos Molins S.A. , pudiendo considerar como análisis químico real de las muestras de calibración la media de dichas determinaciones . Por otra parte , cuando en cualquier ocasión los resultados del espectrómetro no merecieran nuestra confianza , deberemos recurrir a la contrastación de los mismos frente a análisis químicos tradicionales , - obtenidos según la misma metodología que empleáramos para la obtención de los análisis de las muestras de calibración , operación más rápidamente conseguible si es realizada por personal de nuestro propio laboratorio .

Por todo ello , si bien disponíamos de los resultados analíticos procedentes de los cuatro laboratorios antes citados, los únicos que consideramos fueron los obtenidos por el laboratorio de Cementos Molins , S. A. , cuyo valor medio se refleja en la Tabla 18 , una vez eliminada la pérdida al fuego .

<u>CRUDO N°5</u>	<u>LAB. 1</u>	<u>LAB. 2</u>	<u>LAB. 3</u>	<u>LAB. 4</u>
Ca O	43,8	43,3	42,8	43,14
Si O ₂	15,6	14,4	14,8	14,58
Al ₂ O ₃	3,7	4,0	4,0	3,71
Fe ₂ O ₃	1,8	1,4	1,36	1,21
Mg O	0,87	1,1	0,84	0,90
P. F.	----	35,4	35,4	35,61
Total	65,77	99,6	99,19	99,15
SAT CaO	88,98	94,83	91,00	93,80
M. S.	2,84	2,67	2,77	2,96
M. A.	2,06	2,86	2,93	3,07

CRUDO N°7

Ca O	44,1	44,2	43,4	44,13
Si O ₂	14,0	14,1	14,5	14,15
Al ₂ O ₃	2,7	3,0	3,34	3,12
Fe ₂ O ₃	2,2	1,3	1,33	1,08
Mg O	0,87	1,0	0,87	0,74
P. F.	----	35,9	35,8	36,03
Total	63,87	99,5	99,24	99,25
SAT CaO	100,64	100,75	95,57	100,30
M. S.	2,86	3,28	3,10	3,37
M. A.	1,23	2,31	2,51	2,89

TABLA 17 .- Estudio comparativo de la composición química de dos muestras de crudo de calibración , según cuatro distintos laboratorios . Resultados expresados como óxidos y pérdida al fuego , en tanto por ciento , y en módulos de saturación , de sílice y de alúmina .

3.1.3.- MODELO MATEMATICO PARA LA CALIBRACION

DEL ESPECTROMETRO DE RAYOS X .

Al estar la salida de datos del espectrómetro conectada directamente al ordenador , nos interesa conocer la expresión matemática más adecuada de las curvas de calibración , para introducirla en la memoria del ordenador y así transforme automáticamente en concentraciones los impulsos o cuentas de la radiación de fluorescencia de rayos X que el espectrómetro le transmite .

De acuerdo con los parámetros experimentales y las características particulares de las - muestras , son varias las ecuaciones que pueden emplearse para relacionar intensidades con concentraciones .

La ecuación más completa que relaciona las concentraciones de los elementos analizados con la intensidad de fluorescencia de rayos X , basada en una aproximación completamente empírica , es la denominada "fórmula del factor de corrección alfa" , una de cuyas expresiones , que intenta solucionar los - efectos de matriz , es la siguiente (117,118) :

$$C_i^x = \left[\frac{I_i^x}{I_i^\delta} \cdot \frac{(T_i^\delta - I_i^\delta \cdot t)}{T_i^x - I_i^x \cdot t} - K_i^x \right] \cdot C_i^\delta \cdot \left[1 + \sum_{j=1}^{j=n} K_{ij} (C_j^\delta - C_j^x) \right] \quad (I)$$

(1) (2) (3) (4) (5) (6)

Los términos numerados en la anterior expresión tienen los siguientes significados :

(1)=concentración del elemento i , en % en peso , en la muestra analizada ;

(2)=relación de intensidades entre la muestra analizada y la patrón , en el elemento i ;

(3)=corrección por el tiempo muerto de los detectores ;

(4)=corrección por la radiación de fondo ;

(5)=concentración del elemento i , en % en peso , en la muestra analizada ;

(6)=corrección por los efectos interelementales .

Los significados de los símbolos que aparecen en dicha ecuación son :

C_1^2 = concentración del elemento 1 en la muestra 2 ;

I_1^2 = intensidad de fluorescencia del elemento 1 en la muestra 2 ;

t = tiempo muerto de los detectores ;

K_1^2 = corrección de la radiación de fondo del elemento 1 en la muestra 2 ;

K_{ij} = efecto del elemento j sobre el elemento i ;

Esta ecuación debe resolverse empleando procedimientos de regresión múltiple . Sin embargo , con nuestro equipo analítico y su particular aplicación , debemos tener en cuenta las siguientes particularidades :

- El espectrómetro que utilizamos posee un dispositivo de corrección automática del tiempo muerto de los detectores , por lo cual el término (3) de la ecuación puede no ser tenido en cuenta .

- Al analizar muestras en forma de perlas de bórax , en el análisis de material crudo , las correcciones por efectos interelementales , (6) , son también innecesarias , según comentamos en la sección 2.2.3. .

- La ecuación (I) ha sido desarrollada para su empleo en las medidas respecto a una patrón con concentraciones conocidas de C_i^S , valores que nosotros desconocemos para la muestra patrón de vidrio - suministrada por la firma fabricante del espectrómetro y del equipo de preparación de perlas de bórax. Dicha muestra es obtenida por fusión de una mezcla de bórax y óxidos de calcio, aluminio, hierro, magnesio, litio y potasio. Posee la forma de un disco, de 40 mm de diámetro y 6-8 mm de altura. Se la recubre de una fina capa de silicio, de 0,1 micra por un lado y 0,4 micras por el opuesto, a fin de vitrificarla e impedir su alteración con el tiempo. Por ello, su análisis es desconocido, y para analizarla deberíamos proceder a su destrucción. La firma suministradora tampoco nos ha podido proporcionar valores de garantía respecto a su composición.

Desconocedores de los valores reales de C_i^S , para la calibración de crudos debemos recurrir a referir los análisis por fluorescencia de rayos X respecto a una serie de muestras que hayan sido previamente analizadas por vía química tradicional, como detallaremos en la Tabla 18. Estas muestras son las que tomaremos como muestras patrones para la calibración.

Cabia pensar en que, disponiendo de un equipo semiautomático de preparación de perlas de bórax, pudiéramos preparar una perla patrón a partir de un crudo perfectamente analizado. En efecto, la preparamos pero no la utilizamos, puesto que hemos -

comprobado que se altera con el tiempo , se deteriora con la radiación y que sus características cristalográficas varían con el tiempo dando resultados no reproducibles .

Por las razones expuestas no nos ha resultado conveniente hacer uso de la ecuación (I) , habiendo preferido utilizar la expresión siguiente :

$$C_i^x = I_i^x \cdot \left(m_i + \sum_{j=1}^{j=n} m_{ij} \cdot I_j^x \right) + \left(b_i + \sum_{j=1}^{j=n} b_{ij} \cdot I_j^x \right) \quad (II)$$

con los siguientes significados de los símbolos usados :

C_i^x = concentración del elemento i , en % en peso , en la muestra analizada ;

I_i^x = intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento i en la muestra analizada ;

I_j^x = intensidad de fluorescencia de rayos X del elemento j en la muestra analizada ;

m_i = pendiente de la curva de calibración , en % / cuentas ;

m_{ij} = coeficiente de influencia del elemento j en la pendiente de la curva de calibración del elemento i , en la muestra analizada ;

b_i = concentración de fondo , u ordenada en el origen , en la curva de calibración del elemento i , en % en peso ;

b_{ij} = factor de influencia de la intensidad de fluorescencia del elemento j , I_j , en el cambio de valor de la ordenada en el origen , b_i .

La ecuación (II) puede simplificarse para los tres casos particulares que citamos a continuación :

a.- Si sólo debe tenerse en cuenta la corrección por un efecto interelemental , esto es , que tan sólo la intensidad del elemento j , I_j , influya sobre el valor de la pendiente de la curva de calibración del elemento i . La expresión matemática se simplifica así :

$$C_i = I_i \cdot (m_i + m_{ij} \cdot I_j) + b_i \quad (III)$$

Como ya hemos mencionado en la sección 2.2.3 , en su apartado b , esta situación se presenta entre el Calcio y el Potasio , debilitando el segundo al primero y reforzando el primero al segundo . La acción del potasio sobre el calcio la podríamos escribir , según (III), de la siguiente forma :

$$C_{Ca} = I_{Ca} \cdot (m_{Ca} + m_{Ca/K} \cdot I_K) + b_{Ca}$$

b.- Cuando la curva de calibración presenta una forma marcadamente curvilínea , sin que existan efectos interelementales . Es decir , la pendiente de la curva varía continuamente , pues es función de la intensidad de fluorescencia en cada punto . La ecuación se transforma en :

$$C_i = I_i \cdot (m_i + m_{i i} \cdot I_i) + b_i \quad (IV)$$

A modo de ejemplo , si la curva de calibración del calcio fuese curvilínea , la ecuación matemática que la definiría sería :

$$C_{Ca} = I_{Ca} \cdot (m_{Ca} + m_{Ca/Ca} \cdot I_{Ca}) + b_{Ca}$$

c.- Cuando la curva de calibración es prácticamente una recta , la ecuación matemática se simplifica al máximo , transformándose en la de la línea recta , o sea :

$$C_i = m_i \cdot I_i + b_i \quad (V)$$

En tal caso , si la calibración del hierro , por ejemplo , respondiera a una línea recta , la ecuación que la definiría se expresaría así :

$$C_{Fe} = m_{Fe} \cdot I_{Fe} + b_{Fe}$$

Las muestras que empleamos para la calibración de crudos , analizadas por cuadruplicado en nuestro laboratorio , según justificamos en la sección anterior , fueron convertidas en perlas de bórax y después analizadas por fluorescencia de rayos X . Las concentraciones y módulos de las mismas , así como los resultados obtenidos con el espectrómetro , se reflejan en la Tabla 18 .

Las curvas de calibración que se obtienen relacionando las concentraciones frente a los impulsos detectados por el espectrómetro , se expresan en las Figuras 7 , 8 , 9 y 10 .

En las Figuras 11 , 12 y 13 , por otra parte , se representan gráficamente las concentraciones relativas de cada compuesto con respecto al mayoritario (en nuestro caso la cal) frente a las intensidades relativas de fluorescencia de rayos X de cada elemento respecto a la correspondiente intensidad del elemento mayoritario .

Comparando los resultados representados por las Figuras 7 a 10 con los de las Figuras 11 a 13 , resulta evidente que existe una mayor correlación de linealidad cuando se representan los valores de las intensidades respecto a las concentraciones relativas . La explicación de este hecho , que ya habíamos previsto , es la siguiente :

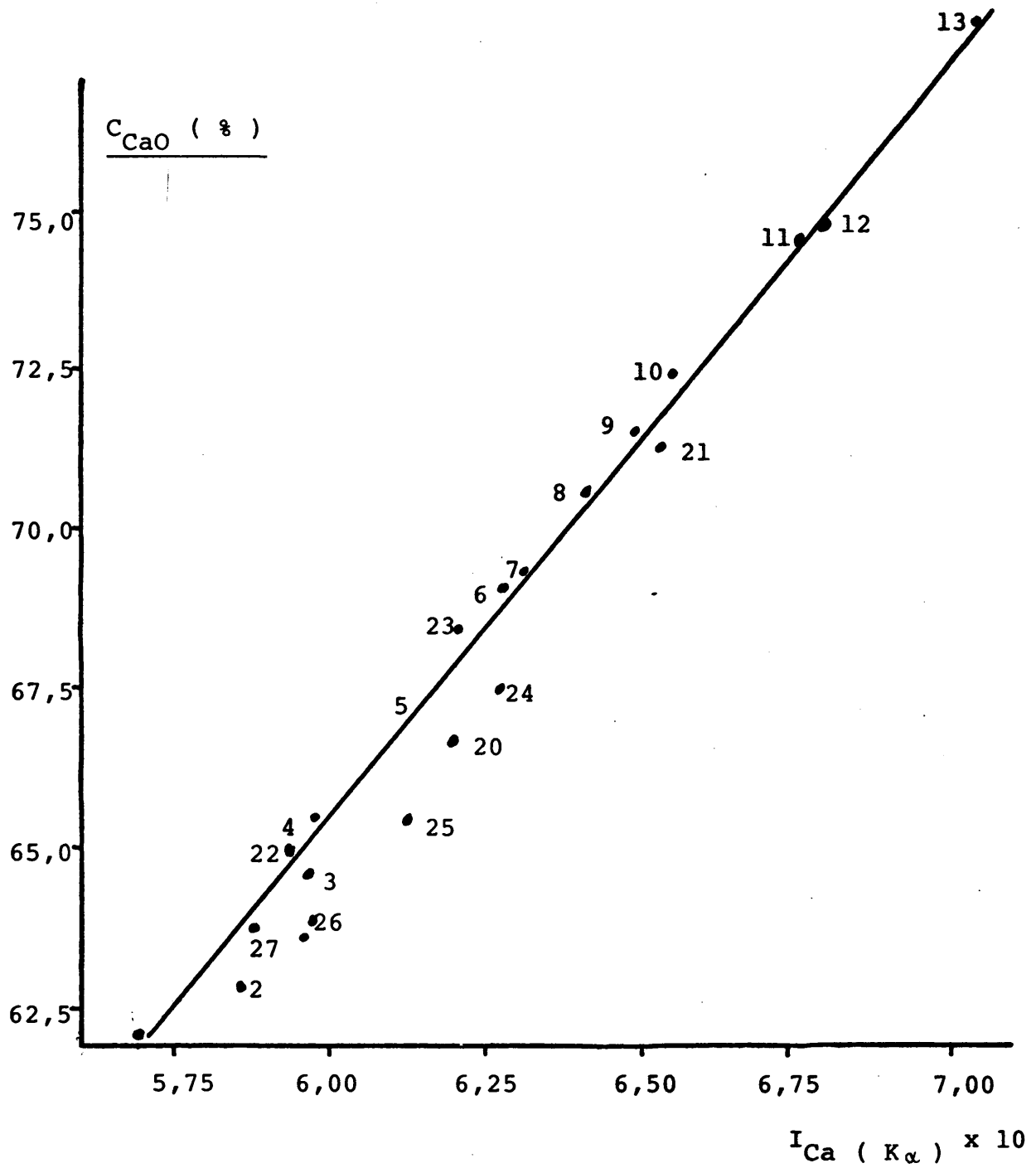


FIGURA 7 . - Relación entre la concentración del óxido cálcico (C_{CaO}) y la intensidad de fluorescencia del calcio ($I_{Ca} (K_{\alpha})$) .

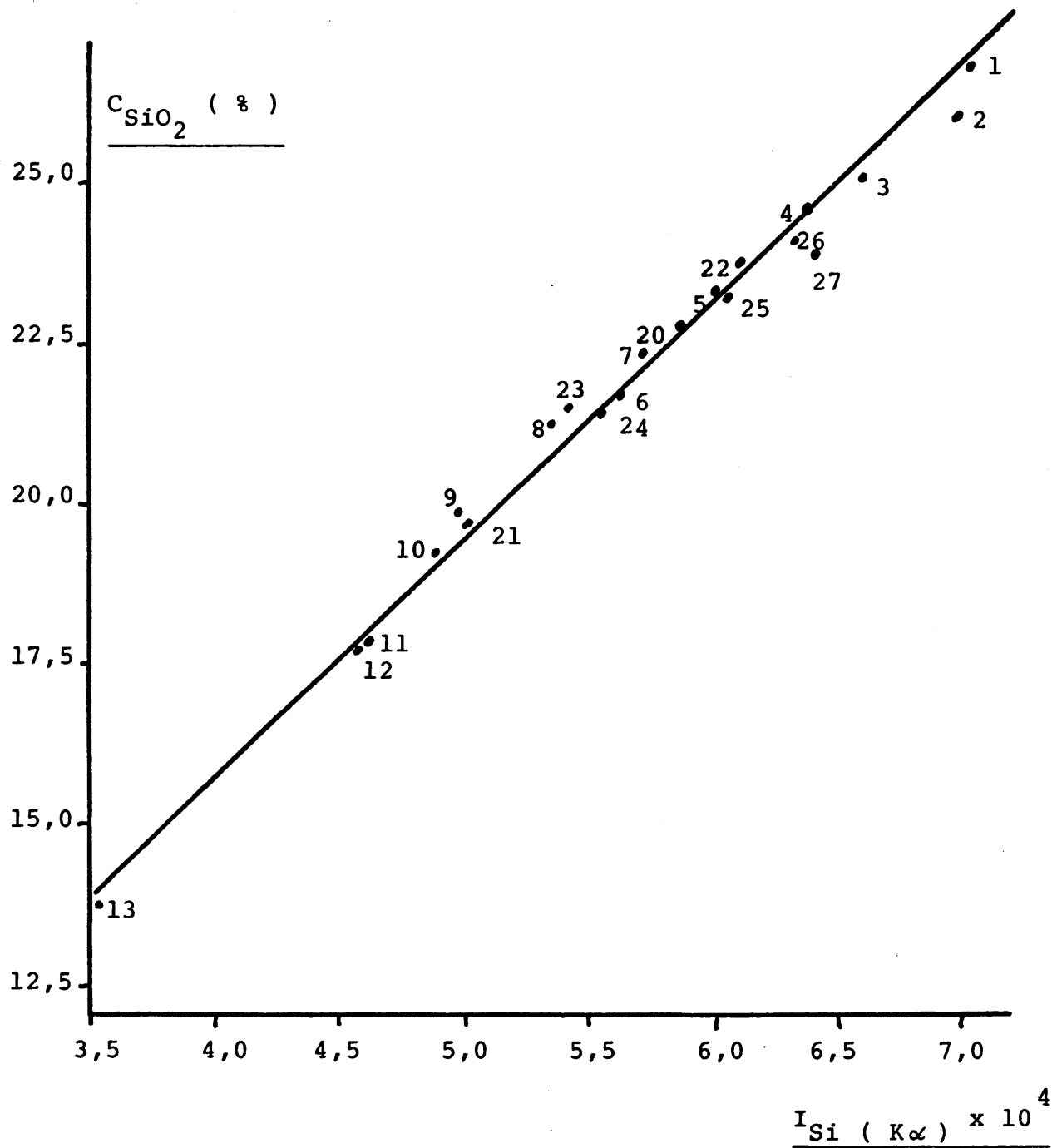


FIGURA 8 . - Relación entre la concentración del anhídrido silícico (C_{SiO_2}) y la intensidad de fluorescencia del silicio ($I_{Si} (K\alpha)$) .

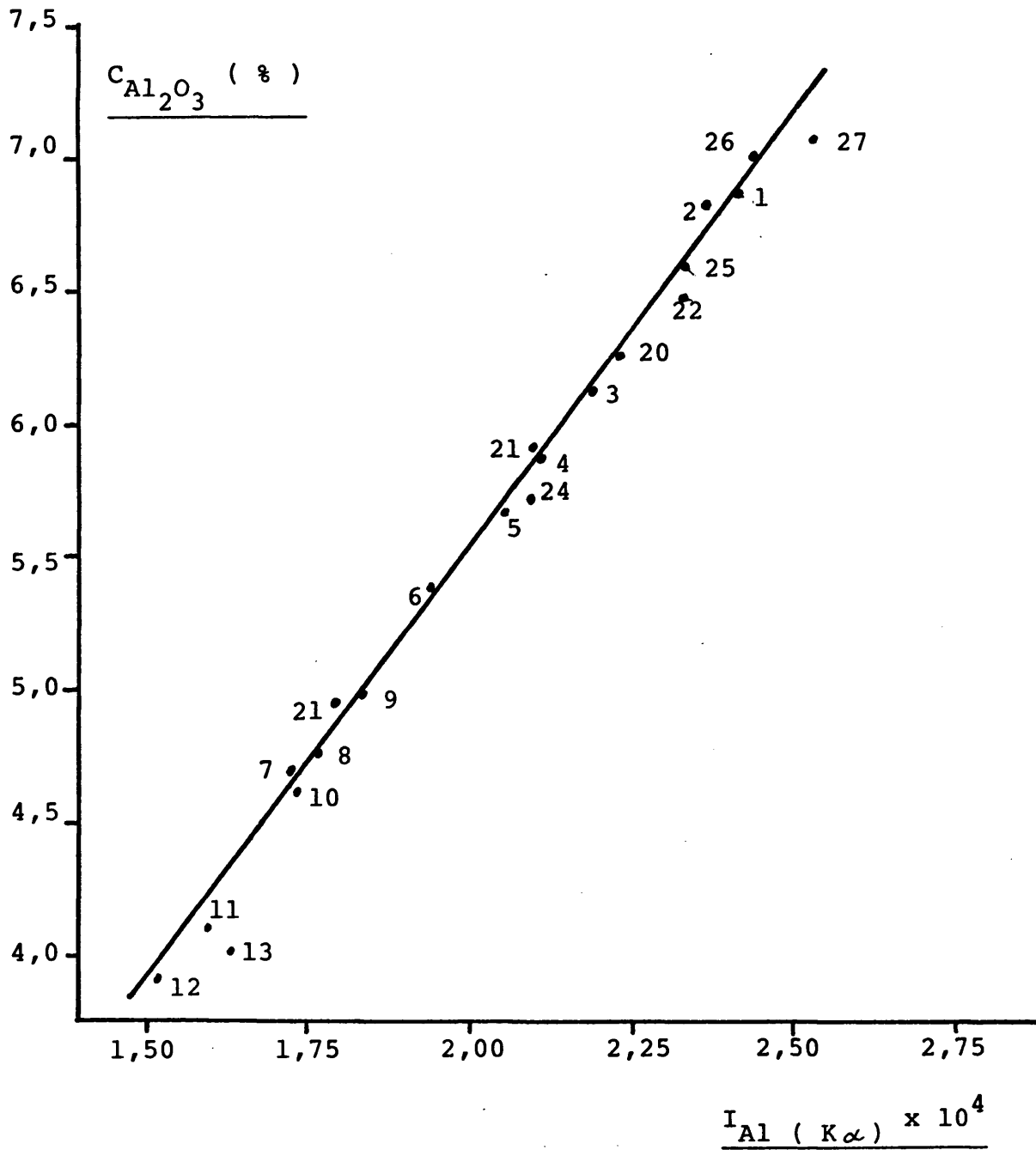


FIGURA 9 .- Relación entre la concentración del óxido aluminico ($C_{Al_2O_3}$) y la intensidad de fluorescencia del aluminio ($I_{Al} (K\alpha)$).

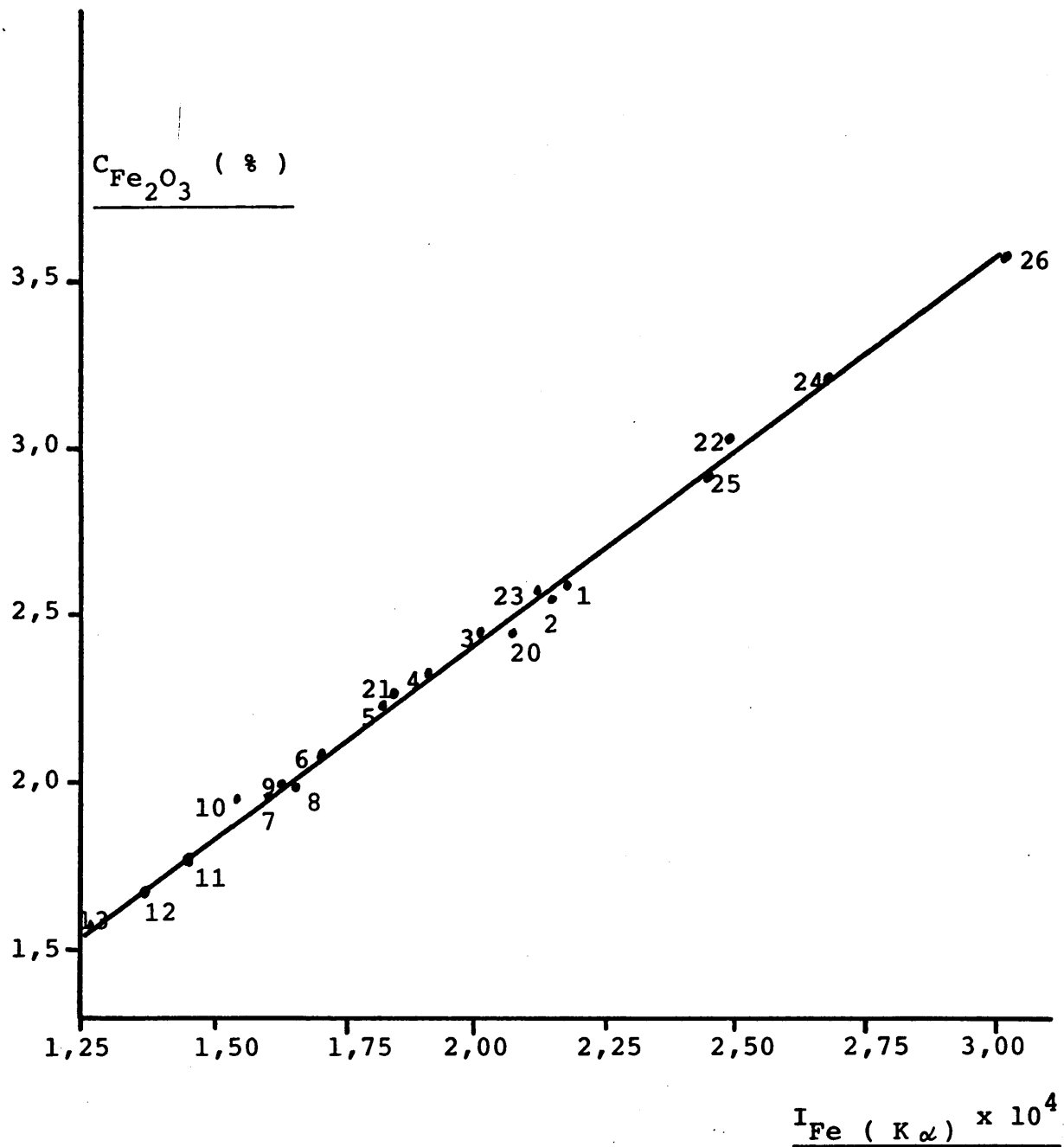


FIGURA 10 . - Relación entre la concentración del óxido férrico ($C_{Fe_2O_3}$) y la intensidad de fluorescencia del hierro ($I_{Fe} (K\alpha)$) .

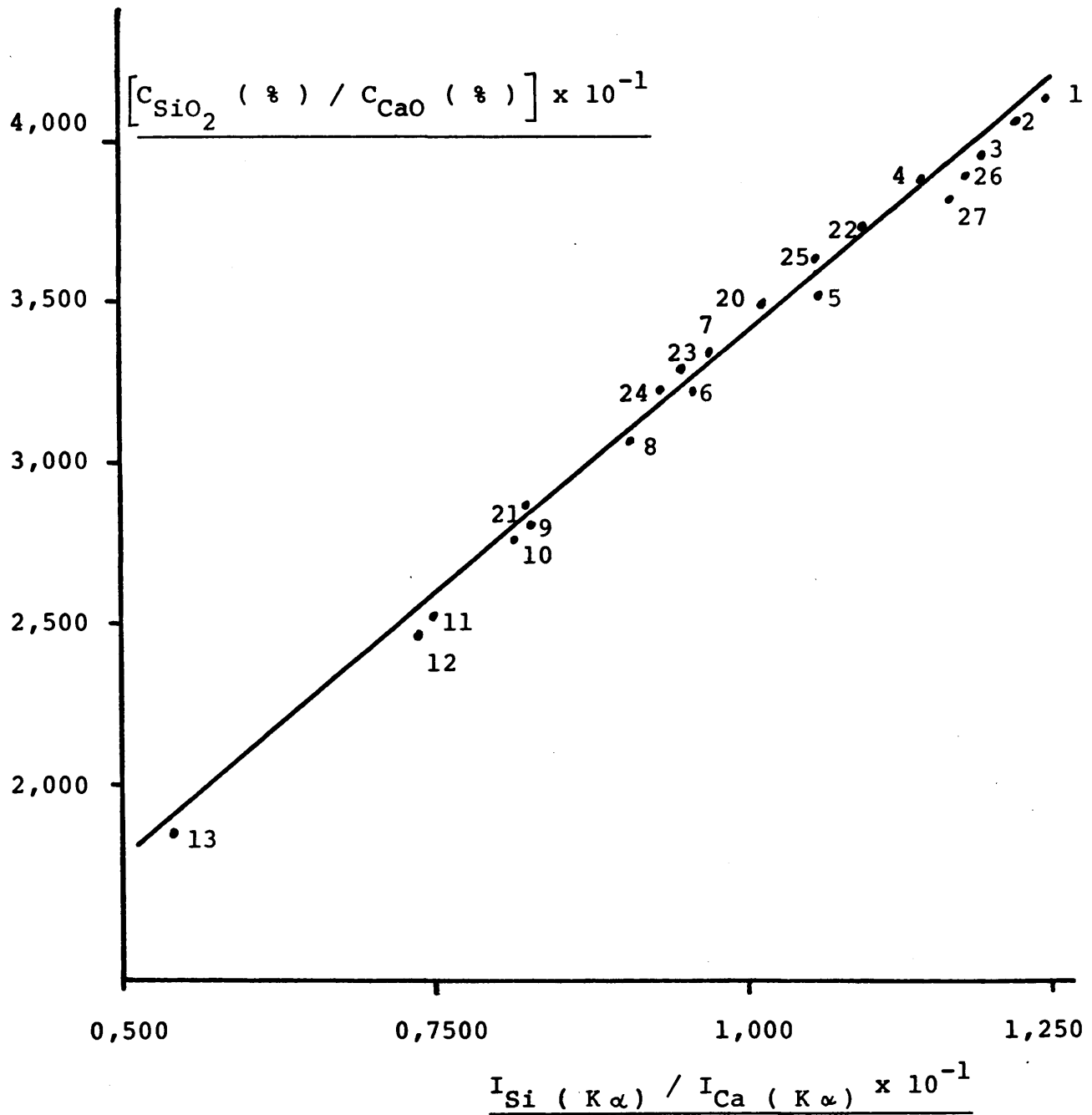


FIGURA 11 . - Relación entre la concentración relativa del anhídrido silícico respecto al óxido cálcico ($C_{SiO_2} (\%) / C_{CaO} (\%)$) y la intensidad de fluorescencia relativa del silicio respecto al calcio ($I_{Si} (K\alpha) / I_{Ca} (K\alpha)$) .

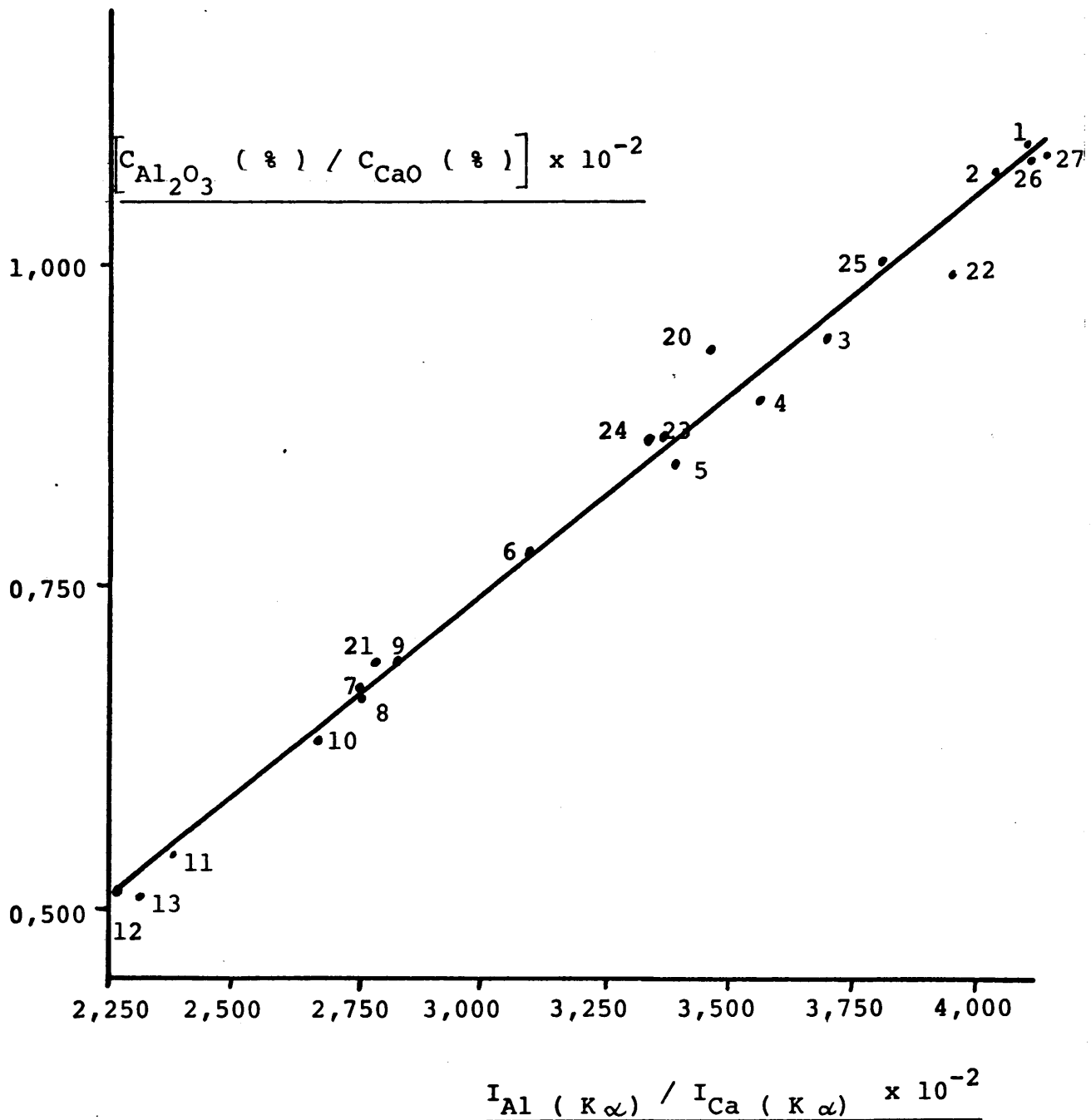


FIGURA 12 .- Relación entre la concentración relativa del óxido aluminico y el óxido cálcico ($C_{Al_2O_3} (\%)$, $C_{CaO} (\%)$) y la intensidad de fluorescencia relativa del aluminio respecto al calcio ($I_{Al} (K\alpha) / I_{Ca} (K\alpha)$).

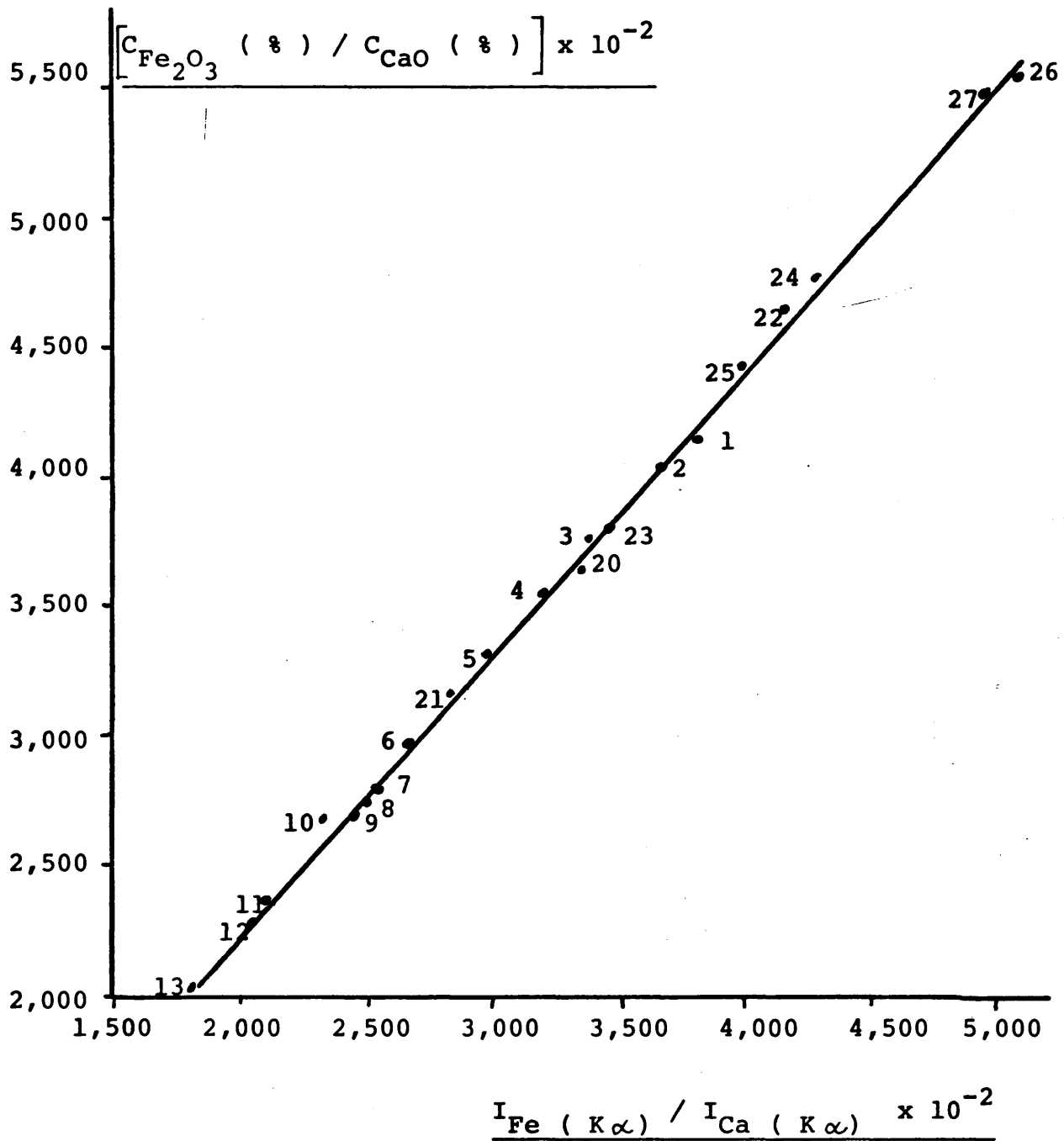


FIGURA 13 . - Relación entre la concentración relativa del óxido férrico y el óxido cálcico - $(C_{Fe_2O_3} (\%) / C_{CaO} (\%))$ y la intensidad de fluorescencia relativa del hierro respecto al calcio $(I_{Fe} (K\alpha) / I_{Ca} (K\alpha))$.

La expresión matemática de dichas curvas de calibración , de forma análoga a la ecuación de la recta , sería :

$$\frac{C_i}{C_{CaO}} = \frac{I_i}{I_{CaO}} \cdot A + B \quad (VI)$$

Con la aplicación de la misma obtenemos resultados reproducibles al analizar muestras preparadas en forma de perlas fundidas , a pesar de las posibles variaciones en el factor de dilución , o cociente entre el peso de muestra y el del fundente , según ya vimos en secciones precedentes .

Al someter una perla a la acción de la radiación primaria de fluorescencia de rayos X , la zona irradiada , y por tanto analizada , no corresponde a la muestra propiamente dicha , sino a una dilución de la misma en el fundente que hemos elegido . Como es lógico , la intensidad de la radiación emitida será tanto menor cuanto mayor sea la dilución de la perla . Y cualquier causa que altere esta dilución , como errores de pesada , mayor o menor evaporación de muestra y fundente en función de la temperatura alcanzada y de la duración de los procesos de calcinación y fusión , etc., conducirá a la obtención de intensidades de radiación distintas , y por tanto a valores analíticos erróneos , con suma de concentraciones fluctuante y equívoca .

En la sección 2.2.2. se vió la influencia de los errores de pesada en los resultados analíticos . Si estos errores se suponen inexistentes , el factor que más puede afectar al grado de dilución de la muestra es , indudablemente , el de pérdida al fuego , proceso que inevitablemente experimentan tanto la muestra de crudo como el bórax , durante el tratamiento de preparación de la perla . Veamos cuantitativamente su influencia en los resultados analíticos . Durante el proceso de calcinación el crudo puede experimentar una pérdida al fuego media de un 36 % (debida al desprendimiento de materias volátiles , tales como CO₂ , H₂O , SO₂ , principalmente) ; el bórax , por otra parte , también pierde una cantidad indeterminada de agua , si ha sufrido un cierto grado de hidratación . Puesto que las intensidades de rayos X emitidas por los elementos contenidos en la muestra son función de sus concentraciones reales en la misma , he de aquí la necesidad de considerar la influencia que en dichas concentraciones reales tendrá la pérdida al fuego real de la muestra .

Supongamos una mezcla constituida por 1 parte de muestra y n partes de fundente (bórax) . Si denominamos P_m a la pérdida al fuego de la muestra a analizar y P_d a la del diluyente , la pérdida al fuego total (P_t) será :

$$P_t = \frac{P_m + n \cdot P_d}{n + 1} \quad (VII)$$

La concentración , C , de un elemento , una vez se ha verificado la fusión será :

$$C = \frac{C_i}{(n+1) \cdot (1 - P_t)} \quad (\text{VIII})$$

donde C_i es la concentración del elemento en la muestra inicial . Sustituyendo (VII) en (VIII) resulta que :

$$C = \frac{C_i}{(n+1) - (P_m + n \cdot P_d)} = C_i \cdot R \quad (\text{IX})$$

Es decir , que para pasar de la concentración inicial , C_i , a la final , C , habrá que multiplicar - aquella por el factor R , definido como :

$$R = \frac{1}{(n+1) - (P_m + n \cdot P_d)} \quad (\text{X})$$

Para unas proporciones definidas de muestra y fundente o diluyente , los valores de n y P_d pueden considerarse constantes , de lo que se deduce que el valor del coeficiente R (y por tanto el valor de C) , sólo dependerá de la pérdida al fuego de la muestra cruda a analizar , cuyo valor variará en función de su composición química .

Es por ello que la determinación analítica sobre muestras preparadas en forma de perlas , mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X , se acostumbra a iniciar determinando la pérdida al fuego de la muestra objeto de análisis . A partir de ella se calcula la cantidad de muestra y de fundente que se utilizará para la preparación de la perla correspondiente .

Este proceder puede ser el óptimo para el análisis de muestras individuales , en un laboratorio de investigación o de no proceso , pero es totalmente inadecuado para llevarlo a la práctica en un laboratorio de control de un proceso industrial , por el excesivo tiempo que requiere la preparación de muestra .

Si para evitar dicho problema se recurre a la preparación de perlas a partir de unas proporciones fijas de muestra y fundente , podrán aparecer importantes errores analíticos si la calibración se efectúa a partir de las ecuaciones I a V ya citadas .

En cambio , si determinamos la correlación entre concentraciones relativas frente a intensidades relativas (VI) , estableciendo además que la suma de concentraciones de todos los elementos analizados sea constante , evitaremos la determinación de la pérdida al fuego de cada muestra a analizar , así como minimizaremos las diferencias analíticas motivadas por posibles variaciones del factor de dilución , por errores de pesada .

Esta teoría se ha confirmado en múltiples ocasiones . Los resultados que discutimos en las Tablas 4 y 6 , Sección 2.2.2. , manifiestan muy pequeñas variaciones en los resultados analíticos expresados como concentraciones , módulos y carbonato , a pesar de las grandes diferencias detectadas en los datos que nos facilita el espectrómetro , Tablas 3 y 5 , en forma de cuentas o impulsos detectados , al modificar voluntariamente el factor de dilución pesando cantidades variables de muestra y fundente .

La justificación matemática de este resultado la exponemos a continuación . Todos nuestros resultados analíticos se expresan en forma calcinada , - sin pérdida al fuego , y de forma tal que la suma de concentraciones es constante e igual a 0,9950 ó 99,50 % :

$$C + S + A + F + M = 0,9950 \quad (XI)$$

siendo C , S , A , F y M las concentraciones de los óxidos fundamentales , según la terminología cementera ya citada en la Sección 1.1.1.

La aplicación de (VI) nos daría lugar a :

$$C / C = 1$$

$$S/C = I_S/I_C \cdot A_S + B_S \quad \text{esto es} \quad S = (I_S/I_C \cdot A_S + B_S) \cdot C$$

$$A/C = I_A/I_C \cdot A_A + B_A \quad \text{esto es} \quad A = (I_A/I_C \cdot A_A + B_A) \cdot C \quad (XII)$$

$$F/C = I_F/I_C \cdot A_F + B_F \quad \text{esto es} \quad F = (I_F/I_C \cdot A_F + B_F) \cdot C$$

$$M/C = I_M/I_C \cdot A_M + B_M \quad \text{esto es} \quad M = (I_M/I_C \cdot A_M + B_M) \cdot C$$

Si denominamos a :

$$K = C/C + S/C + A/C + F/C + M/C$$

o bien

$$K = \frac{C + S + A + F + M}{C} = \frac{0,9950}{C} \quad (XIII)$$

Sustituyendo en las ecuaciones XII , se obtendrá :

$$C = 0,9950 / K \quad (XIV)$$

$$S = (I_S / I_C \cdot A_S + B_S) \cdot (0,9950 / K) \quad (XV)$$

$$A = (I_A / I_C \cdot A_A + B_A) \cdot (0,9950 / K) \quad (XVI)$$

$$F = (I_F / I_C \cdot A_F + B_F) \cdot (0,9950 / K) \quad (XVII)$$

$$M = (I_M / I_C \cdot A_M + B_M) \cdot (0,9950 / K) \quad (XVIII)$$

Por tanto , las ecuaciones (XIV) , (XV) , (XVI) , (XVII) y (XVIII) , nos permitirán conocer los valores exactos de las concentraciones de los distintos óxidos , partiendo de los datos que nos proporciona el espectrómetro (I_C , I_S , I_A , I_F e I_M) , y de los correspondientes parámetros de calibración (los valores A y B de cada elemento) .

Si a partir de los datos del espectrómetro , en forma de impulsos detectados , se calculasen las concentraciones según la ecuación (V) , al variar las intensidades se modificarían las concentraciones . Pero si la calibración se efectúa relacionando las intensidades y concentraciones relativas respecto a las del elemento mayoritario , ecuación (VI) , los resultados analíticos se mantienen prácticamente constantes .

3.1.4.- PROGRAMACION DE LA CALIBRACION EN EL ORDENADOR DE PROCESO .

Para estimar los parámetros A y B de la ecuación (VI) , hemos confeccionado un programa , que denominamos ANRXC , mediante el cual el ordenador calcula rápida y exactamente sus valores a partir de las concentraciones analíticas y los resultados que nos proporcionó el espectrómetro , información que le comunicamos a través de fichas perforadas y la máquina de entradas y salidas del ordenador .

Siguiendo las directrices de dicho programa, una vez calculados dichos parámetros el ordenador los almacenará en un fichero de datos adecuado , de donde los reclamará y aplicará cada vez que reciba información del analizador , en forma de cuentas o impulsos detectados , para transformarla en concentraciones y módulos .

En función de la naturaleza de la sustancia analizada , posiciona adecuadamente los valores de ambos parámetros en su memoria de disco , a fin de que pueda utilizarlos al realizar un análisis de dicho material . La codificación que empleamos para que el ordenador pueda conocer el tipo de materia utilizado y donde debe ubicar los parámetros - es la siguiente :

<u>Código de registro</u>	<u>Material de la calibración</u>
0 1	Crudo
0 2	Clinker y cemento portland
0 3	Caliza
0 4	Arcilla
0 5	Yeso
0 6	Bauxita
0 7	Clinker y cemento aluminoso

Como existe la posibilidad de preparar muestras en forma de pastilla o de perlas , se le informará al ordenador de la técnica empleada , según :

<u>Código</u>	<u>Método de preparación de muestra</u>
2	Fusión como perlas de bórax
3	Pastillas prensadas

Se le debe comunicar cual es el elemento mayoritario en las muestras que analizamos , para aplicar correctamente (VI) . Usamos esta terminología :

<u>Código</u>	<u>Elemento mayoritario</u>	<u>Calibración de :</u>
1	Calcio	Caliza , crudo , clinker y cemento portland
2	Hierro	Pirita
3	Aluminio	Bauxita , clinker y cemento aluminoso
4	Silicio	Arcilla , arenisca

Veamos un ejemplo práctico : el parte emitido con los datos reflejados en la Tabla 18 .

// JOB X X (1)
 // XEQ ANRXC FX

ESCRIBA EL NUMERO DEL REGISTRO A REACTUALIZAR (2)
 01

INFORME SI SE TRATA DE UNA CALIBRACION DE
 PERLAS O DE PASTILLAS . SI SE TRATA DE PERLAS
 ESCRIBA UN 2 , SI DE PASTILLAS ESCRIBA UN 3 (3)
 2

ESCRIBA EL CODIGO DEL ELEMENTO MAYORITARIO (4)
 1

ESCRIBA EL NUMERO DE MUESTRAS DE CALIBRACION (5)
 21

ESTIMATED (LIN. REGR.) PARAMETERS (6)

ELEMENT	A	B	STAND. DEV.
1	0.00000E 00	0.00000E 00	0.00000E 00
2	0.35254E 00	0.13600E-02	0.26601E-02
3	0.31182E 00	-0.18623E-01	0.98756E-03
4	0.11012E-01	0.23283E-03	0.84510E-04 (7)
5	0.00000E 00	0.00000E 00	0.00000E 00
6	0.00000E 00	0.00000E 00	0.00000E 00

// JOB X X

// XEQ CANI FX

VALORES REACTUALIZADOS

= 0.0000000000
 = 0.0200000034 (8)
 = 0.0000000000
 = 0.0200000034

Los comentarios a dicho parte , de acuerdo con la numeración lateral del mismo , son :

(1) Se han introducido en la lectora de fichas del ordenador una serie de ellas , la primera de las cuales indica que debe realizar un trabajo , JOB , y la segunda le indica que programa debe buscar en su memoria .

(2) El ordenador solicita la naturaleza del material cuya calibración deseamos efectuar . Al ser crudo , el código será 01 .

(3) Nos consulta acerca de la técnica de preparación de muestra . Con el dígito 2 , le indicamos que son perlas de bórax .

(4) Nos solicita el elemento mayoritario , y con el número 1 le indicamos que es el calcio .

(5) Finalmente pregunta el número de muestras que empleamos para la calibración . Le informamos que disponemos de 21 muestras .

(6) Seguidamente el ordenador lee el contenido de las fichas tercera y siguientes , en las que perforamos las concentraciones de las muestras y las cuentas que obtuvimos en su análisis por fluorescencia de rayos X . A partir de dichos datos calculará los parámetros A y B .

(7) Una vez calculados los parámetros A y B , loa retiene en su memoria y los escribe en el parte para nuestra información , expresados en forma de potencias de diez , esto es :

$$0.35354E 00 = 0,35254 \times 10^0 = 0,35452$$

$$0.13600E-02 = 0,13600 \times 10^{-2} = 0,00136$$

Nos da además la desviación estandar o tipo , STAD. DEV. , del conjunto de muestras analizadas con respecto a la recta de calibración elegida .

(8) A continuación lee las últimas fichas que le hemos introducido en la lectora de ficha , y que corresponden al programa CANI , mediante el cual el ordenador calculará matemáticamente la concentración en óxido magnésico a partir del contenido en óxido cálcico , según expondremos con detalle en la próxima sección .

#

3.2.- CORRELACION ENTRE LOS CONTENIDOS DE CaO y MgO . =====

La determinación del magnesio es muy difícil e imprecisa aplicando la técnica de fluorescencia de rayos X , ya que la línea analítica Mg K_{α} posee una longitud de onda muy larga , ($\lambda = 9,88 \text{ \AA}$) , lo que comporta un conjunto de problemas bien conocidos en la Espectroscopia de rayos X (107 - 108) . El ruido de fondo , por otra parte , es muy importante en esta zona espectral , por lo cual no es extraño que se dediquen - hasta tres canales para su determinación , si se desean unas garantías mínimas de exactitud , dos para el pico y uno para el fondo .

El espectrómetro que utilizamos posee una concepción tal que permite el análisis correcto del magnesio , dedicando para ello al menos dos canales , uno para el pico y otro para el fondo . Si utilizamos la modalidad de análisis descrita en la sección 2.2.1. como " método relativo teniendo en cuenta al fondo " , el propio espectrómetro tomaría como valor analítico la diferencia entre las intensidades del pico y del fondo .

Los contenidos en óxido de magnesio de nuestras materias primas son muy bajos , y es por ello que nuestro crudo posee tan sólo de 0,5 a 1,0 en MgO , equivalente a 0,3 a 0,6 % en Mg . Si tenemos en cuenta que en la perla de bórax aplicamos una dilución 1:3 , pesando 0,750 g de muestra y 2,250 g de fundente , el contenido en Mg de las perlas de crudo oscila entre 0,1 y 0,2 % .

Los análisis de las muestras que hemos empleado para la calibración de crudos , según expusimos en 3.1., obtenidos por distintos laboratorios , presentaron una dispersión muy elevada en cuanto al contenido en óxido de magnesio , llegando a ser superiores al 50 % relativo .

Por todo ello , no es de extrañar que los resultados que nos proporcionó inicialmente el espectrómetro , en cuanto los contenidos en óxido de magnesio , fueran muy desesperanzadores , debido a la imprecisión del análisis químico de las muestras de calibración y a su dificultad de análisis por fluorescencia de rayos X . No debe pues extrañar que dedicásemos el canal del magnesio a la determinación de otro elemento , y procediésemos a evaluar su contenido empíricamente , como se describe a continuación .

Como hemos dicho , nuestras materias primas poseen un bajo contenido en óxido de magnesio , que además suele variar dentro de muy estrechos límites . El estudio estadístico que con este fin hemos realizado , en crudos y clínkeres de cemento portland , nos ha permitido deducir una correlación muy constante entre los contenidos en óxido cálcico y óxido magnésico . Por ello , el análisis de una muestra de crudo o clínker de cemento portland , mediante la fluorescencia de rayos X , nos permite determinar con exactitud el contenido en óxido cálcico de la misma , y a partir del mismo calculamos la proporción de óxido de magnesio presente , como un porcentaje constante del óxido cálcico evaluado .

La exactitud de este sistema de cálculo lo comprobamos periódicamente . La muestra media diaria del clínker producido es analizada por via química tradicional y por rayos X . Las diferencias entre los contenidos en óxido de magnesio determinados por ambas técnicas , uno valorado químicamente y otro calculado matemáticamente a partir del porcentaje en óxido cálcico determinado por el espectrómetro , suelen ser del orden de 0,10 a 0,15 % , respecto a valores absolutos que oscilan entre 1,2 y 1,5 % . Estos errores o diferencias son totalmente tolerables en un análisis de un control de un proceso industrial .

En las muestras de crudo se calcula el teórico porcentaje en carbonato cálcico , a partir del análisis que nos proporciona el espectrómetro , con el óxido de magnésico calculado matemáticamente . Este carbonato cálcico calculado se compara frecuentemente con el que se determina por valoración química , para contrastar la fiabilidad de los resultados analíticos del espectrómetro , según comentaremos en la sección próxima , y para permitir el paso inmediato al control de calidad mediante valoración del contenido en carbonato cálcico , en caso de avería del sistema analítico de rayos X , como describiremos en 3.6.2.. Las diferencias entre el carbonato cálcico calculado y el hallado por valoración química suelen ser inferiores a 0,2 - 0,3 % , en valores que oscilan entre 70 - 80 % en CaCO_3 .

Si las materias primas sufriesen variaciones de composición muy importantes , deberían modificarse los factores de transformación del óxido cálcico en magnésico . La experiencia de seis años apoya nuestras afirmaciones .

3.3.- REPRODUCIBILIDAD Y FIABILIDAD DEL ESPECTROMETRO .

=====

Los estudios de reproducibilidad que hemos mencionado con anterioridad se referían al procedimiento analítico completo , esto es , incluían la preparación de muestras , en forma de pastilla prensada o de perla , y su análisis .

A continuación acometemos el estudio de la reproducibilidad del sistema de análisis , o sea del espectrómetro . Para ello hemos preparado una muestra de crudo en forma de perla de bórax y se ha sometido al análisis por fluorescencia de rayos X , según el habitual método relativo , y con análisis duplicado . Los resultados obtenidos se expresan en la Tabla 19 , donde el número de muestra , siempre par , pone de manifiesto que se han realizado 15 series de análisis duplicados de la misma , o sea en total 30 análisis .

Los valores de las dispersiones , tanto de las concentraciones como de los módulos , son menores que las que aparecen en cualquiera de las tablas anteriores , ya que en este caso se deben tan sólo a la dispersión propia del equipo analizador , y están correlacionadas con el error estadístico de contaje , según comentamos detenidamente en la sección 2.2.2. .

Nº.	Ca O	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Sat.CaO	M.S.	M.A.	CaCO ₃
2	0,6809	0,2066	0,0624	0,0313	0,0136	1,012	2,203	1,995	0,7788
4	0,6799	0,2076	0,0623	0,0314	0,0135	1,006	2,213	1,982	0,7780
6	0,6805	0,2067	0,0626	0,0314	0,0136	1,010	2,198	1,990	0,7785
8	0,6793	0,2073	0,0631	0,0314	0,0135	1,005	2,191	2,007	0,7776
10	0,6811	0,2061	0,0626	0,0314	0,0136	1,014	2,191	1,994	0,7790
12	0,6795	0,2075	0,0628	0,0314	0,0135	1,005	2,200	1,996	0,7778
14	0,6795	0,2076	0,0629	0,0313	0,0135	1,005	2,202	2,007	0,7777
16	0,6897	0,2064	0,0627	0,0313	0,0136	1,012	2,194	2,004	0,7787
18	0,6789	0,2071	0,0629	0,0314	0,0135	1,007	2,193	2,004	0,7780
20	0,6800	0,2067	0,0623	0,0313	0,0136	1,009	2,184	2,016	0,7781
22	0,6804	0,2072	0,0623	0,0313	0,0136	1,009	2,211	1,987	0,7784
24	0,6805	0,2077	0,0616	0,0314	0,0136	1,008	2,233	1,960	0,7785
26	0,6799	0,2071	0,0628	0,0314	0,0135	1,008	2,196	1,998	0,7781
28	0,6792	0,2073	0,0634	0,0314	0,0135	1,004	2,187	2,017	0,7775
30	0,6802	0,2062	0,0635	0,0314	0,0136	1,011	2,172	2,022	0,7783
MEDIO	0,6801	0,2070	0,0627	0,0314	0,0136	1,008	2,198	1,998	0,7782
MINIMO	0,6792	0,2061	0,0616	0,0313	0,0135	1,004	2,172	1,960	0,7775
MAXIMO	0,6811	0,2077	0,0635	0,0314	0,0136	1,014	2,233	2,022	0,7790
DESV.	0,0007	0,0005	0,0004	0,0000	0,0000	0,002	0,013	0,014	0,0006

TABLA 19 . - Estudio de la reproducibilidad del espectrómetro . Resultados de 15 análisis , por duplicado , de una misma perla . Concentraciones expresadas en tanto por uno .

En la puesta a punto del espectrómetro quisimos conocer su grado de reproducibilidad . Y no nos limitamos a asegurar una determinado desviación estandar máxima para cada uno de los elementos analizados , sino que fijamos tambien valores para las desviaciones estandar máximas que deseábamos en los módulos que pretendíamos determinar . Dichos valores fueron los siguientes :

Desviación estandar máxima del módulo de saturación . 0,004

Desviación estandar máxima del módulo de sílice . . . 0,03

Desviación estandar máxima del módulo de alúmina . . 0,05

Según puede apreciarse de los resultados expuestos en la Tabla 19 , las dispersiones logradas han sido inferiores a las previstas , lo que prueba la correcta puesta a punto del método analítico que hemos desarrollado . Los valores alcanzados han sido :

Desviación estandar del módulo de saturación 0,002

Desviación estandar del módulo de sílice 0,013

Desviación estandar del módulo de alúmina 0,014

El espectrómetro es una máquina compuesta de múltiples mecanismos , de accionamiento mecánico y electrónico , y cabe pues la posibilidad de que pueda sufrir averías que impidan su funcionamiento o que nos den resultados incorrectos . No nos referiremos aquí al primer tipo de averías sino al segundo . Ya que todo el control de calidad se basa en los análisis que nos proporciona el espectrómetro , sobre muestras medias representativas , si los datos analíticos obtenidos fueran incorrectos , el control de calidad fallaría por su propia base .

No es pues de extrañar que hayamos programado una serie de comprobaciones o chequeos periódicos , a fin de asegurarnos en todo momento que los resultados que obtenemos son fiables . Entre las múltiples operaciones rutinarias que sirven a tal fin destacamos :

a.- Comprobar una vez al turno que las cuentas por segundo , c.p.s. , de la patrón de vidrio , que empleamos para el método relativo de análisis , no se han alterado . A tal fin , se extrae la citada muestra de su habitual emplazamiento , y se analiza durante 10 ó 40 segundos , en método absoluto . Los valores obtenidos se registran en un parte .

b.- Comparar los resultados analíticos de una muestra analizada por fluorescencia de rayos X y por la vía química tradicional . A tal efecto , empleamos la muestra media diaria del clinker portland . Se anotan adecuadamente los resultados y diferencias detectados .

c.- Verificar que el contenido en carbonato cálcico de una o varias muestras de crudo determinado por valoración química coincide con el que nos calcula el ordenador . Realizamos unas tres determinaciones por turno , obteniendo diferencias inferiores a 0,2-0,3 % en valores que oscilan entre 70 y 80 % en CaCO_3 .

d.- Determinar la reproducibilidad del espectrómetro a corto plazo . Mensualmente efectuamos una serie de 25 determinaciones analíticas por duplicado de una muestra cualquiera de crudo , y la desviación estándar de la misma debe ser igual o menor que los valores máximo tolerados , expuestos en la sección anterior .

e.- Calcular la reproducibilidad del espectrómetro a largo plazo . Para ello analizamos un par de muestras , de las utilizadas para la calibración de crudos , una vez al día , observando y anotando los resultados obtenidos .

f.- Las muestras de crudo de alimentación a horno suelen poseer una dispersión muy pequeña , como corresponde a un producto sometido a un correcto control de calidad y a un eficaz sistema de homogeneización . Si el análisis de una de dichas muestras , que efectuamos con frecuencia horaria , está fuera de los límites habituales , podemos pensar fundadamente que algo anómalo sucede . Contrastaremos el contenido en carbonato cálcico que calculó el ordenador con el que nos proporcione la valoración química de la citada muestra . Si ambos coinciden aceptaremos el resultado como correcto . En caso contrario , realizaremos una nueva calibración .

h.- Realizar todos los análisis por duplicado , estableciendo un estrecho margen de diferencias entre dos determinaciones consecutivas . El ordenador toma como resultado correcto la media de ambas determinaciones , siempre que cada una de ellas no discrepe más de lo permitido respecto a la media de ambas . En caso contrario emite un parte que nos informa de la anomalía y obliga al personal encargado del control a repetir el análisis , tambien por duplicado .

Si la frecuencia de las muestras rechazadas es superior a la habitual (una o dos por día) , será un indicio de que algo funciona mal , y nos preocuparemos de averiguar el motivo de la anomalía y solucionarlo .Ya que en el momento de emitir el parte que obliga a repetir el análisis nos informa además del valor que ha sobrepasado dicho límite y del canal correspondiente , nos indica ya cual es la posible causa de avería , o al menos donde debemos localizarla , (110 - 119) .

? ? ? ? ? ?

3.4.- FILOSOFIA ADAPTADA PARA EL CONTROL DE LA

===== CALIDAD DEL CRUDO . =====

3.4.1.- ESQUEMA GENERAL (ver Figura 14) .

El proceso se inicia con la toma de muestra , la cual se realiza mediante un equipo de operación automática , que nos proporciona una pequeña cantidad de crudo representativa del tonelaje molido durante un periodo determinado . En el momento de la toma de muestra se informa al ordenador de dicha operación , a fin de que el mismo contabilice el tonelaje de crudo a que corresponde la muestra extraída y el porcentaje de materias primas que se han consumido para ello .

Ya en el laboratorio , la muestra se transforma en una perla de bórax , siendo analizada seguidamente por el espectrómetro de fluorescencia de rayos X . El ordenador , recibe directamente los resultados analíticos del espectrómetro en forma de impulsos y los transforma en - concentraciones y módulos . A continuación estima estadísticamente la composición química de las materias primas - utilizadas para la elaboración del crudo , a partir del análisis del mismo , y la supone constante hasta el próximo análisis .

A partir del análisis de la muestra de crudo retirada y del tonelaje a que corresponde , el ordenador - procede a reactualizar la composición química del material en los silos .

A partir de la composición media del material en los silos calculará las nuevas proporciones de materias primas a consumir durante el próximo periodo , a fin de alcanzar , en la mayor brevedad posible y con dispersiones pequeñas , los valores del crudo de consigna . Si dicha composición media coincide con la del crudo deseado , considera cerrado el ciclo e inicia el próximo con la siguiente muestra .

Transforma los porcentajes de materias primas a utilizar en las correspondientes posiciones de los potenciómetros reguladores de las básculas dosificadoras de dichos materiales . A continuación los posiciona en los valores calculados .

Emite un parte resumen en el que informa al personal encargado del control de : cuentas detectadas por el espectrómetro , concentraciones y módulos calculados , estimación de las materias primas , composición media del material en los silos en el momento de la toma de muestra y en la actualidad , las proporciones de materias primas consumidas y las recomendadas para el próximo periodo , así como el correcto posicionado de los potenciómetros (ver el ejemplo de dicho parte descrito en la sección 3.4.3.).

El propio ordenador verifica periódicamente el posicionado de los potenciómetros , modificándolos si son incorrectos .

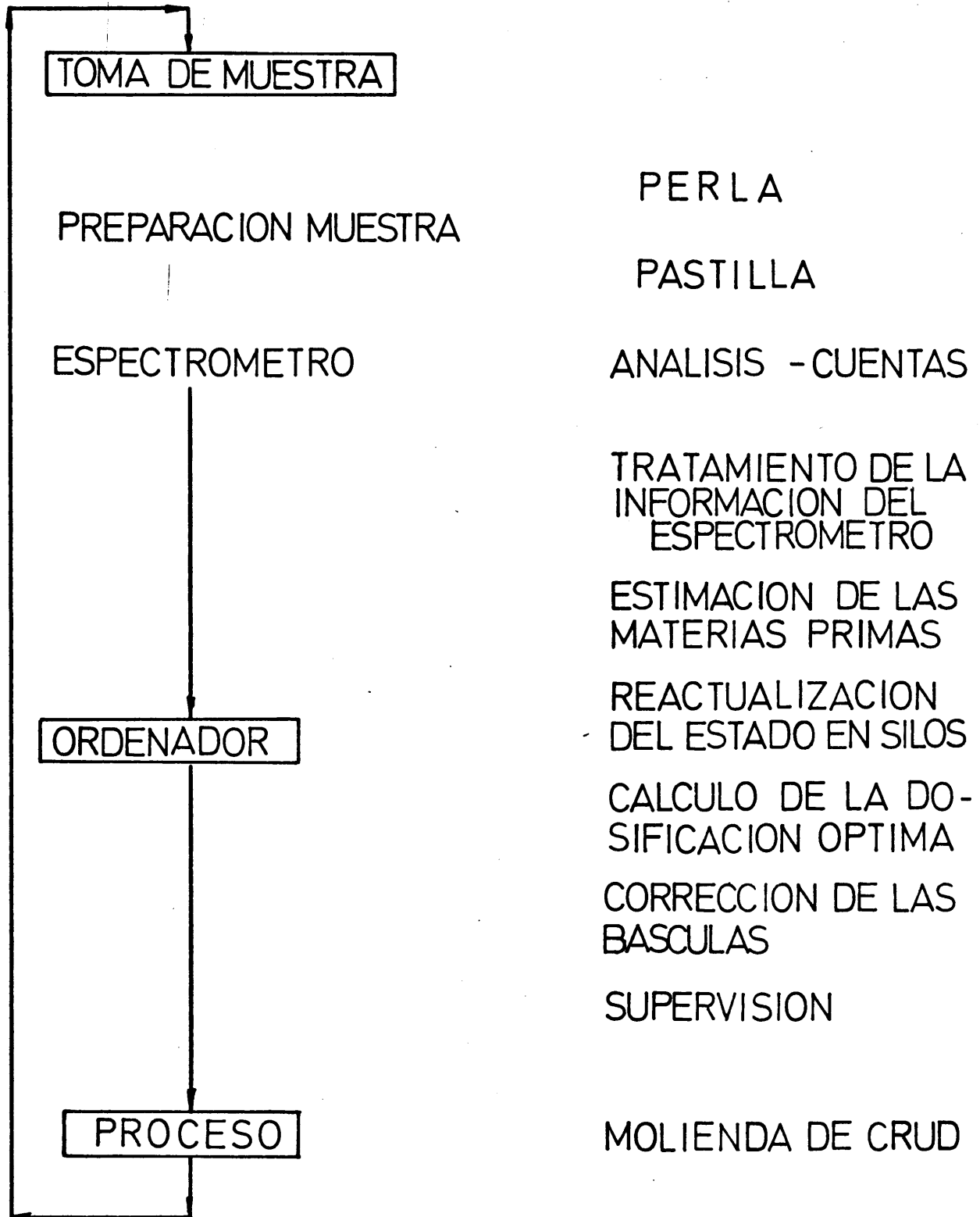


FIGURA 14 . - Diagrama representativo de la filosofía adaptada para el control de calidad del crudo .

3.4.2.- DETALLE DE LA FASE ANALITICA .

Mediante un tomamuestras automático , uno para cada molino y línea de producción , se extrae ininterrompidamente una parte alícuota de la producción global del molino , procediendo a su homogeneización y almacenaje . A horas programadas se retira el material contenido en dicho tomamuestras , vaciándolo a continuación para poder iniciar la extracción de la próxima , y se informa al ordenador del momento en que se realiza dicha operación .

Cada diez segundos el ordenador lee los valores instantáneos de la alimentación de las básculas dosificadoras de las distintas materias primas , y cada dos minutos , una vez efectuada la citada lectura , procede a la integración de los valores leídos , archivándolo en su memoria de disco . Tambien registra allí las posibles alarmas de fallo de materias que puedan haberse producido en dicho periodo .

Una pulsación en el momento de la toma de muestra instruye al ordenador para que determine las proporciones de materias primas consumidas desde la última toma así como la cantidad de crudo fabricado , almacenando dichos valores en su memoria . Estos datos los necesitará para realizar los distintos cálculos que supone el llevar a cabo el control de calidad del crudo .

A continuación se procede a la preparación de la muestra retirada , en forma de perla , para ser después analizada por el espectrómetro .

La preparación de la muestra de crudo en forma de perla de bórax se efectúa según la normativa descrita en la sección 2.1.2. , cuyo proceso se esquematiza en la Figura 15 .

En caso de avería del sistema de preparación de muestra en forma de perla de bórax , la preparación se efectúa en forma de pastilla prensada , previa molienda de afino y mezcla con una cera ligante , según las instrucciones que hemos detallado en la sección 2.1.3 y que se esquematizan en la Figura 16 .

Al analizar la muestra por fluorescencia de rayos X , se informará al ordenador de la técnica de preparación de muestra que hemos utilizado , la naturaleza y la procedencia de la misma , para que aplique la pertinente curva de calibrado y trate convenientemente la información que reciba . Todo ello se consigue codificando adecuadamente la muestra analizada , según especificaremos detalladamente en la próxima sección .

La muestra es analizada aplicando el método relativo de análisis , con respecto a una muestra patrón de vidrio , según se expuso en 2.2.1. . Todo análisis se realiza por duplicado , siendo la duración global del análisis de unos dos a tres minutos .

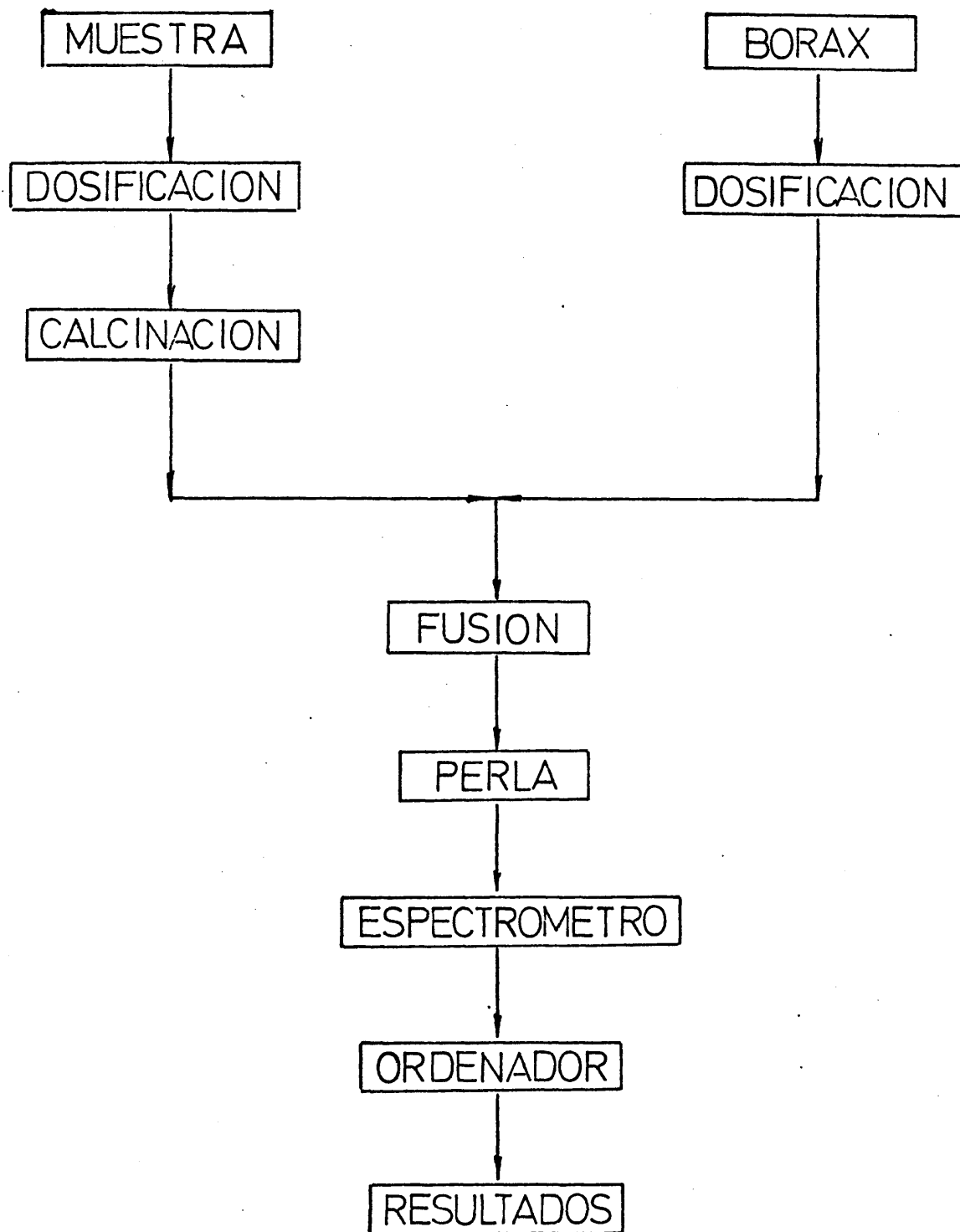


FIGURA 15 . - Esquema de la preparación de muestra en forma de perla de bórax .

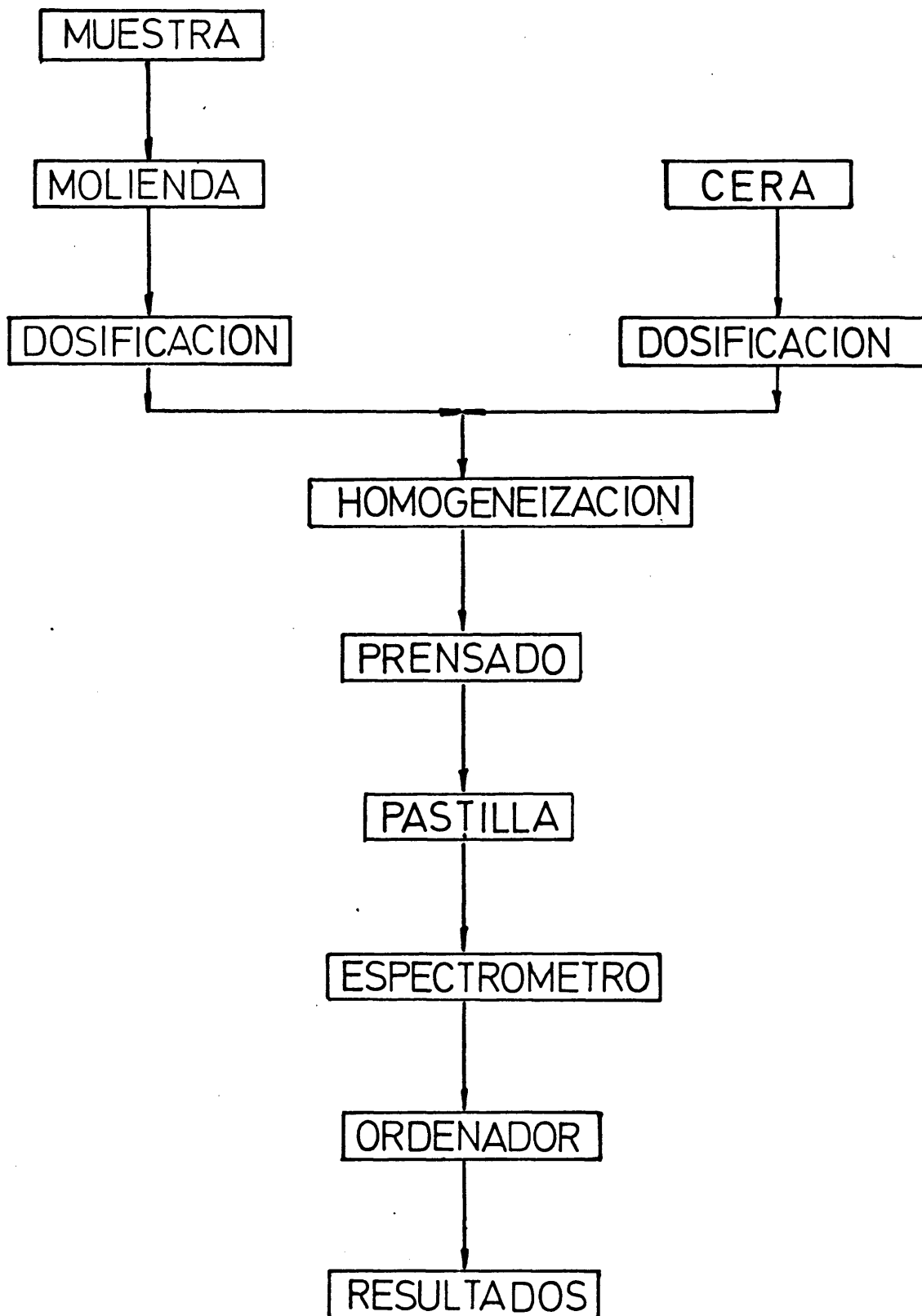


FIGURA 16 . - Esquema de la preparación de muestra en forma de pastilla prensada .

3.4.3. - TRATAMIENTO DE LA INFORMACION QUE

PROCEDE DEL ESPECTROMETRO .

Los resultados analíticos del espectrómetro se transmiten directamente al ordenador a través de la interfase , descrita en la sección 2.1.5. . Recibe primero el número de muestra y después los impulsos detectados en cada canal , en este orden : Ca , Fe , Al , Si , S y K . En caso de transmisión incorrecta , el ordenador rechaza los resultados e informa al operador , mediante un parte , que repita el análisis . En caso de transmisión correcta de datos , el objetivo a cumplir será la transformación de los impulsos en concentraciones .

Con el número de muestra , que dispone de cinco dígitos , se informa al ordenador del método de preparación de muestra utilizado (perla o pastilla) y la clase de material analizado (crudo , clinker , caliza , etc.) , para que aplique los parámetros adecuados en la transformación de impulsos a concentraciones , comprobando que éstas están dentro de los límites previsibles para la materia analizada . El número de muestra le comunica la procedencia de la misma , y con ello el tratamiento que debe dar a los resultados obtenidos .

La codificación que empleamos para el número de muestra es la siguiente :

CODIGO DEL NUMERO DE MUESTRA		PROCEDENCIA DE LA MUESTRA
<u>PASTILLA</u>	<u>PERLA</u>	
100**	000**	Análisis esporádico
102**	002**	Molino de crudo n° 2
103**	003**	Molino de crudo n° 3
104**	004**	Molino de crudo n° 4
105**	005**	Molino de crudo n° 5
112**	012**	Alimentación al horno n° 2
113**	013**	Alimentación al horno n° 3
114**	014**	Alimentación al horno n° 4
115**	015**	Alimentación al horno n° 5

Los signos ** representan a dos dígitos libremente elegibles que no modifican la procedencia de la muestra . En el caso de muestras de crudo procedentes de la molienda , dichos dígitos pueden utilizarse para indicar el número de orden de la muestra dentro del conjunto de un cierre . En muestras de alimentación a un horno , dichos dígitos pueden utilizarse para anotar la hora de toma de muestra .

Según la específica naturaleza y procedencia de la muestra , el ordenador determina si los resultados que ha recibido del espectrómetro y que ha transformado en concentraciones y módulos debe únicamente comunicárselos al operario encargado del control de calidad (caso de análisis especiales de muestras de no proceso) , o bien si además de comunicar los resultados analíticos debe almacenarlos en su memoria para la posterior confección de un parte resumen diario o mensual (como sucede con las muestras de crudo de alimentación al horno) , o deberá realizar un tratamiento especial con ellos , como en el caso de muestras procedentes de la molienda de crudo .

Hemos indicado que además de transformar los impulsos en concentraciones y módulos , el ordenador debía comprobar si éstos están dentro de los límites previsibles para la muestra analizada . Cuando una muestra de crudo , por ejemplo , nos da unos resultados que están fuera de los límites habituales , que con unos márgenes de tolerancia muy amplios hemos establecido , el ordenador rechaza el análisis , indicando que se repita . De repetirse dichos resultados en un nuevo análisis consecutivo , se comprueba que el contenido en carbonato cálcico calculado y valorado químicamente coinciden , en cuyo caso se admiten los resultados como correctos , emitiendo un parte de violación de límites .

3.4.4.- ESTIMACION DE LAS MATERIAS PRIMAS .

Para poder llevar a cabo la correcta modificación de las proporciones de materias primas , además de conocer el análisis medio del material crudo en los silos de homogeneización debemos conocer la composición química exacta de las materias primas de que disponemos en todo momento . .

Las materias primas que utilizamos actualmente son : caliza , arcilla-caliza , arenisca y cenizas de pirita tostada . Las dos primeras constituyen más del 95 % del total , por lo que hemos supuesto que las otras dos , arenisca y pirita , son constantes dada la cantidad en que forman parte de la mezcla , analizándolas con frecuencia quincenal o mensual . Sus composiciones son constantes entre análisis y análisis , como se ha comprobado .

Para conocer en todo momento la composición de las materias fundamentales , caliza y arcilla-caliza , caben las tres posibilidades siguientes :

(1).- Imaginar que su composición es constante a lo largo de un día , realizando en este caso un análisis químico diario de ellas y considerando que los valores del mismo son válidos para todo el día . En nuestro caso esta suposición es incorrecta y se aparta por completo de la realidad .

(2).- Aceptar que no son constantes , por lo que se debe proceder a estimaciones frecuentes de su composición química (cada una o dos horas) , mediante técnicas tradicionales . Aún cuando se utilice la fluorescencia de rayos X como técnica analítica , el principal problema que se presenta es la toma correcta y la preparación de la muestra . El material a preparar , con una granulometría de 0 a 25 mm , se elabora o consume con producciones horarias que alcanzan hasta las 400 T/h, en nuestra particular aplicación .

Existen aparatos , de concepción compleja y precio muy elevado , capaces de realizar una toma de muestra correcta y automática . Para que la muestra sea representativa , dada la granulometría del material a desmuestrear , debe partirse de al menos un 0,1 % del caudal circulante de material, lo cual implica tomar , triturar , cuartear , secar, moler y cuartear un caudal de 400 Kg/h que quedará finalmente reducido a una muestra de 1 Kg que se enviará al laboratorio para su análisis .

Un esquema de dicho equipo de toma de muestra se incluye en la Figura 17 .

En nuestra aplicación práctica , debido a que poseemos dos materias primas fundamentales de composición desconocida , caliza y arcilla-caliza , precisaríamos de dos equipos de toma de muestra , uno para cada material .

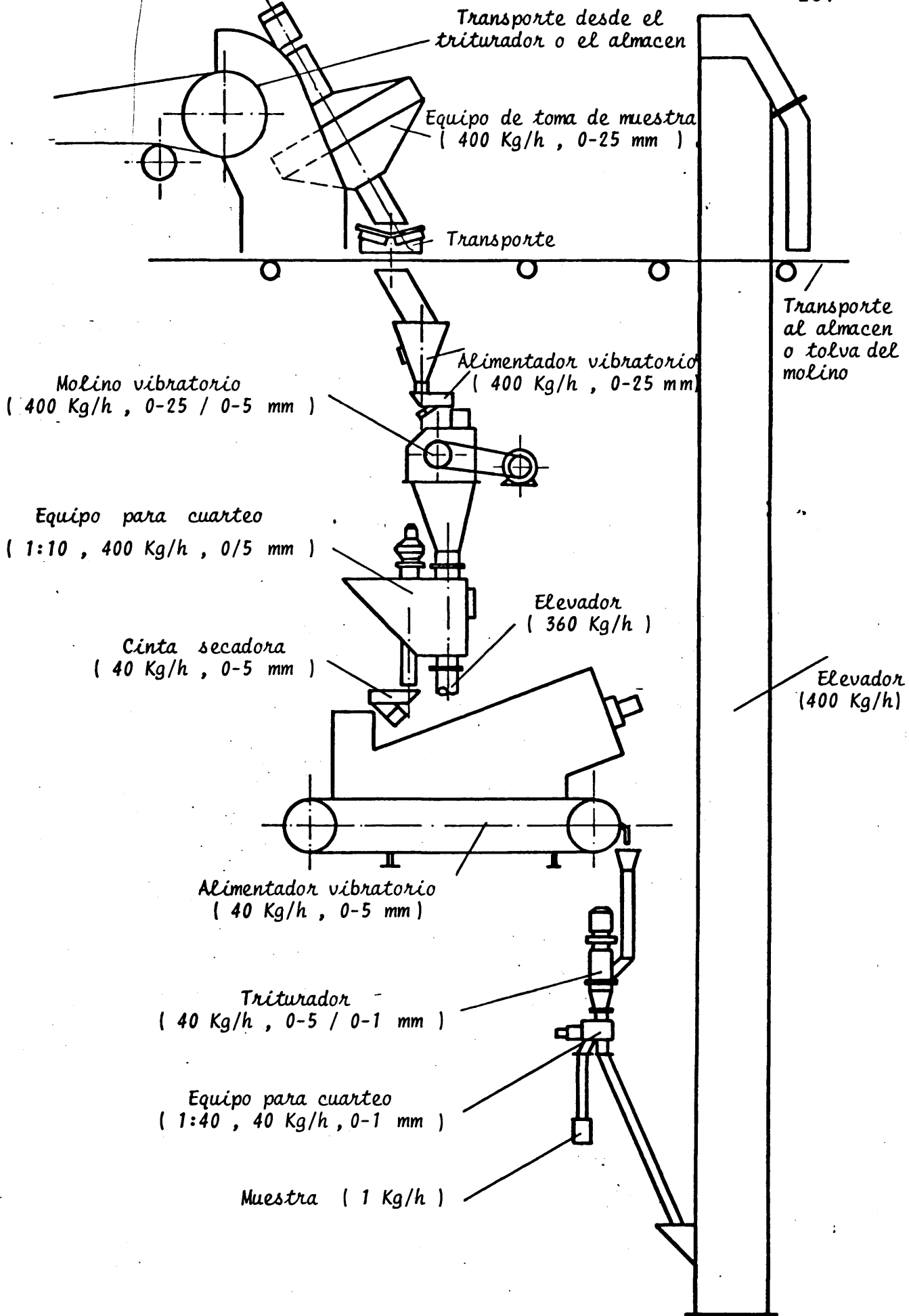


FIGURA 17 .- Sistema muestreador automático .

(3).- Aceptada , de acuerdo con nuestra experiencia , que la composición de ambas materias primas - fundamentales no es constante , pudiendo variar de muestra en muestra , proceder a calcularla mediante una estimación estadística con una programación adecuada .

Para cada elemento u óxido analizado , su porcentaje en la muestra de crudo vendrá determinado por la suma de las aportaciones individuales de las distintas - materias primas que la han originado . Esto es , la concentración de un determinado óxido en el crudo vendrá - dada por la suma de los productos de las concentraciones del mismo en cada materia prima por el porcentaje de la misma consumido . En dicha ecuación , una para cada óxido a determinar , existen dos incógnitas , las concentraciones en cada óxido de la caliza y de la arcilla-caliza , - supuestas conocidas y constantes las composiciones de los materiales correctores y habiendo calculado el ordenador las proporciones de las distintas materias primas que han originado la muestra analizada . Existirá pues una ecuación con dos incógnitas para cada óxido , sin que podamos hallar su solución . Sin embargo , si tomamos dicha ecuación correspondiente a la muestra actual y una serie de ecuaciones análogas correspondientes a muestras anteriores , afectadas cada una con un factor de peso o importancia en función de su antigüedad ; este conjunto de ecuaciones lo resolverá el ordenador por mínimos cuadrados .

Estimadas las composiciones de las materias primas fundamentales y conocidos de los porcentajes consumidos , el ordenador calcula el análisis químico teórico de la muestra y lo compara con el obtenido por rayos X . Al no ser totalmente fiable y correcta la estimación de la

composición de dichas materias primas , existe una diferencia entre ambos análisis , que podemos evaluar en cada uno de los elementos u óxidos analizados .

Si el error en el compuesto mayoritario , la cal , no alcanza o supera un límite máximo que hemos prefijado , el error se distribuye estadísticamente entre la estimación de composición de la caliza y la de la arcilla-caliza , teniendo en cuenta el grado de regularidad de cada material y las proporciones en que entraron en la muestra analizada . Con ello conseguimos una composición estimada más cercana a la real y por tanto una mayor exactitud en las nuevas dosificaciones de materias primas que a continuación calculará .

Si dicho error supera el máximo permitido , puede ser debido a que una o más materias primas están sufriendo un brusco cambio de composición o a que los porcentajes de alimentación de las distintas materias primas son incorrectos , por no haber detectado fallos de material en las básculas alimentadoras . Desconociendo el ordenador el verdadero motivo de tal situación , no considera la estimación calculada y opera con la que obtuvo con la muestra anterior . Si la próxima muestra conduce también a un error excesivo , considera que ha sido motivado por una variación de composición de las materias primas y acepta la nueva estimación como correcta , repartiendo el error de la forma ya descrita .

3.4.5.- REACTUALIZACION DEL ESTADO EN LOS SILOS .

Conocido el análisis de la muestra y la producción a que corresponde , el ordenador procede a reactualizar el estado de los silos , o sea , determina la composición media del material en los silos desde el último cierre hasta el momento en que se tomó la muestra . Calcula , además , la producción acumulada , expresada en forma de toneladas de material seco , teniendo en cuenta la humedad de las materias primas .

La composición media se determina multiplicando la producción seca del último periodo por los porcentajes de los óxidos de los elementos analizados , y sumándolos a la composición media existente en el periodo anterior . Una vez obtenida la cantidad de óxido cálcico total , (CaO) , y de acuerdo con los módulos del crudo de consigna , determina los excesos o defectos de los demás óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3) . A partir de los valores acumulados de los distintos óxidos , determina los módulos medios del material en los silos de homogeneización y comprueba si coinciden con los del crudo de consigna , o si están dentro de los límites de tolerancia establecidos .

Si es así , considera cerrado el control e inicia un nuevo ciclo . En caso contrario ,

almacena la información para la próxima muestra , después de efectuar los cálculos precisos para - determinar la adecuada proporción de materias primas con que alimentar al molino durante el próximo periodo .

Los límites de tolerancia permitidos , respecto a los valores de los módulos que posee el crudo de consigna , son los siguientes :

TOLERANCIAS MAXIMAS PERMITIDAS PARA EL CIERRE DEL CONTROL

Módulo de saturación en cal $\bar{7} 0 , 0 1$

Módulo de sílice $\bar{7} 0 , 1$

Módulo de alúmina $\bar{7} 0 , 1$

Sin embargo , la reactualización del estado en los silos así efectuada sólo cubre hasta el momento de la toma de muestra y no tiene en cuenta la producción habida desde la toma de muestra - hasta el momento presente .

Debemos recordar que una vez retirada la muestra del tomamuestras automático ésta se - lleva al laboratorio , donde se prepara en forma de perla fundida de bórax , o como pastilla prensada previa molienda de afino y mezcla con cera , antes de proceder a su análisis por fluorescencia .

Se realiza el análisis por duplicado en el espectrómetro y a continuación el ordenador efectúa los cálculos que hemos descrito a lo largo de la sección 3.4.

Todo el ciclo de operaciones descrito precisa , como término medio , de 15 a 20 minutos . Durante este tiempo el molino ha continuado funcionando , habiendo alcanzado producciones elevadas que no podemos desconocer (hasta 70 T si se trata de un molino de 200 T / h) .

Dicho material se encuentra , en efecto , en los silos de homogeneización y su composición química no puede ignorarse en el momento de estimar la nueva dosificación de materias primas .

La composición del material producido desde el momento de la toma de muestra hasta la actualidad no ha sido determinada mediante análisis químico, ya que no hemos procedido a la toma de muestra y análisis del mismo . Podemos , sin embargo , estimarla muy aproximadamente teniendo en cuenta la cantidad exacta del mismo así como las proporciones reales de las materias primas que lo han originado , datos que nos facilita el ordenador , si consideramos que la composición de las materias primas no se habrá alterado desde el momento de la última toma de muestra , y tomamos como tal la calculada previamente por el ordenador al efectuar la estimación de las materias primas .

3.4.6. - CALCULO DE LA DOSIFICACION OPTIMA .

A partir del análisis medio real del material en los silos en el momento presente y de la estimación de la composición química de las materias primas , deben calcularse los nuevos porcentajes de alimentación de dichas materias , a fin de alcanzar el cierre del control en el menor tiempo posible y con la obtención de un material crudo que discrepe poco del de consigna ; cierre que se alcanzará por coincidir los módulos medios del material en los silos con los del crudo de consigna , o por estar dentro de los límites de tolerancia antes citados .

Estos cálculos los efectúa el ordenador - mediante la programación lineal , buscando una solución a la función objetivo que minimize su valor . La expresión matemática de dicha función objetivo es la siguiente :

$$F = C_1 \cdot x_1 + C_2 \cdot x_2 + C_3 \cdot x_3 + C_4 \cdot x_4 + C_5 \cdot x_5 + C_6 \cdot x_6 + C_7 \cdot x_7$$

Los significados de cada uno de los coeficientes que aparecen en la misma son :

C_1 = coste de la caliza ;

C_2 = coste de la arcilla-caliza ;

C_3 = coste de la arenisca ;

C_4 = coste de la pirita ;

C_5 = coste o importancia de la desviación del módulo de saturación en cal ;

C_6 = coste o importancia de la desviación del módulo de sílice ;

C_7 = coste o importancia de la desviación del módulo de alúmina ;

x_1 = porcentaje de caliza a alimentar ;

x_2 = porcentaje de arcilla-caliza a alimentar ;

x_3 = porcentaje de arenisca a alimentar ;

x_4 = porcentaje de pirita a alimentar ;

x_5 = desviación del módulo de saturación en cal ;

x_6 = desviación del módulo de sílice ;

x_7 = desviación del módulo de alúmina .

La función F debe tender a 0 , esto es , adquirir el menor valor posible . Ello ocurrirá , independientemente de los costes de las materias primas a alimentar , cuando las desviaciones de los distintos módulos tiendan a cero , esto es , cuando dichos módulos sean prácticamente los del crudo de consigna .

A la función objetivo le hemos impuesto , además , una serie de limitaciones que detallamos a continuación :

1.- Los módulos del crudo a obtener - deben estar dentro de unos determinados límites previamente definidos . Con ello se evitan soluciones drásticas que nos proporcionarían crudos de composición extrema , difíciles de homogeneizar , a fin de alcanzar más rápidamente el - cierre .

No obstante , la holgura de dichos límites se amplía en función de las toneladas acumuladas en el silo o silos de homogeneización , dando flexibilidad al sistema de control de calidad . al permitir, como medida excepcional , la obtención de crudos de composición extrema en casos anómalos y poco frecuentes .

El tonelaje del material acumulado nunca podrá alcanzar ni superar a la capacidad de los - silos de homogeneización , sin que se produzca de forma automática el cierre del control , aunque la composición media del mismo no haya alcanzado los módulos deseados ni esté dentro de los límites de tolerancia .

2.- Los porcentajes recomendados de las distintas materias primas deben estar comprendidos dentro de los márgenes de alimentación de las distintas básculas dosificadoras-alimentadoras de que se dispone .

3.- Las nuevas proporciones de materias primas no deben ser , dentro de lo posible , muy distintas de las anteriores , a fin de evitar notorias disminuciones en el rendimiento del molino , motivadas por bruscas variaciones de molturabilidad de la mezcla de materiales a moler .

4.- Los módulos de saturación en cal , de sílice y de alúmina , del material almacenado en los silos deben de aproximarse al máximo a los del crudo de consigna , una vez efectuada la corrección estudiada .

La última limitación es sin duda la más importante , pero desde luego no es la única .

La programación que acabamos de describir someramente ha sufrido múltiples modificaciones con el tiempo, a fin de mejorar los resultados que de ella se derivan y conseguir la máxima regularidad del material a la salida del molino , y por tanto , ya que disponemos de un sistema de homogeneización definido , alcanzar la máxima uniformidad posible en la composición del crudo con que alimentamos los hornos .

3.4.7. CORRECCION DE LAS BASCULAS DOSIFICADORAS .

El ordenador ha calculado las proporciones o porcentajes de las distintas materias primas a utilizar durante el próximo periodo . Estos valores se transforman en las posiciones de los potenciómetros reguladores de dichas básculas , según cálculo que efectua tambien el ordenador .

La última operación que debe realizarse para finalizar el control de calidad del crudo es la modificación de dichos potenciómetros a fin de dosificar las materias primas según las proporciones calculadas . El ordenador ejecuta dicha labor . Una calibración previa le permite conocer el tiempo que actuar sobre el motor de avance o retroceso de los potenciómetros ; basta conectar un determinado contacto durante un tiempo predeterminado , para que un motor haga modificar la posición del potenciómetro hasta alcanzar la calculada .

Con la corrección del posicionado de los potenciómetros de las básculas dosificadoras de materias primas, por el ordenador, se cierra automáticamente el ciclo de control de calidad del crudo en bucle cerrado . Desde el momento en que se introduce la muestra para su análisis en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X , el ordenador realiza de forma autónoma todas las demás operaciones del bucle .

Finalmente , a través de la máquina de escribir del propio ordenador , se ejecuta un parte resumen de la muestra en cuestión , mediante el cual se informa al encargado del control de calidad del proceso , de los siguientes datos :

(1) Resultado del análisis del espectrómetro , en forma de cuentas detectadas .

(2) Procedencia y número de la muestra. Hora y fecha de la toma de la misma .

(3) Resultado analítico expresado en forma de concentraciones , en tanto por uno y en forma calcinada , así como módulos , carbonato cálcico calculado y toneladas de crudo a que representa .

(4) Estimación de las materias primas fundamentales , y error en la estimación de la composición del crudo , respecto al crudo analizado .

(5) Composición media del material en los silos en el momento de la toma de muestra (*) y en el momento en que se escribe el parte (**) .

(6) Cantidad de cal acumulada , y excesos de los demás óxidos respecto a la cal citada , teniendo en cuenta los módulos de consigna .

(7) Porcentajes de las materias primas utilizadas en la elaboración del crudo cuya muestra analizamos y los porcentajes recomendados para el futuro .

(8) Posiciones de los distintos potenciómetros , equivalentes a las proporciones recomendadas .

Se cita , en la Tabla 20 , a modo de ejemplo , el parte aparecido al analizar una muestra de crudo del molino n° 5 .

A fin de comprobar la eficacia del sistema de homogeneización del crudo y del propio control de calidad del mismo , se retiran y analizan muestras instantáneas del material crudo con que se alimenta al horno , con una periodicidad horaria .

El ordenador confecciona un parte resumen diario en el que tabula todas las muestras de salida del molino y las de alimentación al horno , destacando los valores medios , mínimos y máximos , así como su desviación estandar . Tambien se reflejan las distintas composiciones estimadas de las materias primas fundamentales , así como las cantidades de materias primas consumidas , expresadas como toneladas y como porcentaje del total , línea por línea y consumo global , y el rendimiento horario medio de cada uno de los molinos de crudo .

C. ANRX	505	5537.	22116.	1680.	4412.	1056.	190.	0.	
(1) C. ANRX	505	5546.	22189.	1695.	4414.	1055.	191.	1.	
(2) MOLINO N° 5	23.30 H		MUESTRA N° 505	DIA - 15 - IV - 1.976					
(3) ANALISIS	Ca O	Si O ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	CaCO ₃	SAT.	M.S. M.A. T	
	0,6863	0,2109	0,0596	0,0292	0,0137	78,0	1,009	2,37 2,03 183,3	
<u>ESTIMACION DE MATERIAS PRIMAS</u>									
(4) CALIZA	0,7810	0,1337	0,0504	0,0207	0,0141				
(4) ARCILLA-CALIZA	0,6412	0,2402	0,0760	0,0300	0,0123				
ERROR	-0.547E-02	0.457E-03	0.280E-03	0.956E-03	0.253E-03				
<u>ESTADO EN SILOS</u>									
(5) AL TOMAR LA MUESTRA							77,5	0,981 2,29 2,12 (*)	
MODULOS ACTUALES								0,986 2,30 2,12 (**)	
(6) EXCESOS	409,73	2,86	2,32	1,29					
		<u>CALIZA</u>	<u>ARC-CAL</u>	<u>ARENISCA</u>	<u>PIRITA</u>				
PORCENTAJES ALIMENTADOS		74,47	20,01	4,96	0,53				
(7) ALIMENTACIONES FUTURAS		81,06	14,14	4,78	0,00				
		<u>ARC-CAL</u>	<u>ARENISCA</u>	<u>PIRITA</u>					
(8) POTENCIOMETROS		141,4	478,7	0,0					

TABLA 20 . - Parte del ordenador que resume el tratamiento de una muestra de un molino de crudo

3.4.8. - SUPERVISION .

Entendemos por tal la comprobación periódica realizada de forma automática por el ordenador sobre el posicionado de los potenciómetros reguladores de la dosificación de materias primas , verificando si está correcto , y en caso contrario , corregirlos al valor calculado .

Cada dos minutos el ordenador integra las lecturas que cada diez segundos efectua sobre la dosificación de las materias primas , comprobando que es la correcta .

Es una medida de seguridad para poder dar la máxima fiabilidad al sistema de control de calidad . Así , si al modificar automáticamente los potenciómetros no se hubieran alcanzado los valores calculados , estaríamos dosificando incorrectamente nuestras materias primas , y por ende . obtendríamos un crudo no deseado . Si ello sucediera , porque la velocidad de aumento o disminución de los potenciómetros fuera distinta de la obtenida durante la calibración , la anomalía alcanzada no se prolongaría más de dos minutos , pues la próxima lectura confirmaría el error existente y el propio ordenador intentará alcanzar el correcto posicionado .

3.5.- CONTROL DE CALIDAD DE LA MOLIENDA DE CEMENTO .

=====

A lo largo de todo el apartado 3.4. hemos ido exponiendo con todo detalle los fundamentos y logros alcanzados en el control de calidad del crudo , producto intermedio dentro de la fabricación del cemento , cuya regularidad y calidad es de vital importancia , según pusimos de manifiesto en la sección 1.1.1.

El control de calidad del producto acabado , es decir , del cemento portland propiamente dicho , no es de análoga importancia a la del crudo , pero tambien lo hemos incluido dentro del ciclo analítico completando de esta forma el control integral de la industria cementera .

La molienda de cemento consiste en la molturación conjunta de clinker de cemento y piedra de yeso . La proporción de yeso es minoritaria , del orden del 5 al 8 % del total , variable en función de su calidad y del contenido en anhídrido sulfúrico que deseamos posea el cemento .

Desde 1.970 , su control en Cementos Molins S.A. se fundamenta en el análisis por fluorescencia de rayos X de muestras de cemento preparadas en forma de pastilla prensada , sin necesidad de molienda previa .

La determinación analítica , por espectrometría de rayos X , del anhídrido sulfúrico , no puede realizarse sobre muestras preparadas en forma de perlas de bórax , porque durante su preparación se alcanzan temperaturas elevadas que volatilizan parte del azufre a determinar , conduciendo a la obtención de valores erróneos .

La preparación de muestra en forma de pastilla prensada la hemos simplificado al máximo . Basta pesar 9 gramos de muestra de cemento y 1 gramo de cera , tipo " Micropolvo C " , de la firma Hoechst , homogeneizar el conjunto e introducirlo en la prensa semiautomática de preparación de pastillas , donde se prensa el conjunto a una fuerza de 35 toneladas durante 40 segundos . A continuación , se expulsa la muestra de la prensa y se obtiene una pastilla apta para su insercción en el portamuestra del espectrómetro .

El análisis por fluorescencia de rayos X se efectua en el espectrómetro multicanal , aplicando el método de análisis absoluto , durante 40 segundos . Toda medición se efectua por duplicado . No podemos aplicar el método relativo de análisis respecto al patrón de vidrio porque éste carece de azufre . Por ello debemos recalibrar las muestras de cemento con una frecuencia mayor a la requerida por las muestras de crudo , que son analizadas según el sistema relativo .

En la actualidad no hemos cerrado aún el ciclo de control en forma automática , porque no se han conectado al ordenador los potenciómetros reguladores de la dosificación de clinker y piedra de yeso . En su lugar , el ordenador recibe las cuentas detectadas por el espectrómetro y las transforma en concentraciones , aplicando las correspondientes curvas de calibración . El personal encargado del control de calidad recibe los datos que le proporciona el ordenador , en forma de concentraciones de anhídrido sulfúrico en la muestra analizada , y decide - aumentar , disminuir o mantener el porcentaje de yeso con que se alimenta al molino de cemento , en función de los resultados obtenidos y de las consignas recibidas para cada uno de los distintos tipos de cemento - que se fabrican .

Cuando no se disponía de la técnica de espectrometría de rayos X , el control del contenido en anhídrido sulfúrico durante la molienda del cemento se realizaba mediante análisis realizados según la vía química tradicional . La frecuencia de - análisis era muy reducida , limitándose a una única determinación diaria , excepto en circunstancias - anormales que podían requerir una mayor frecuencia de análisis , con la aportación de un equipo humano más numeroso .

La determinación del contenido en anhídrido sulfúrico de una muestra de cemento , según la vía

química tradicional , precisa un tiempo no inferior a una jornada , ya que debe dejarse reposar y sedimentar durante un mínimo de 8 horas el precipitado del sulfato de bario , base de dicha técnica . Resultados aproximados pueden obtenerse al cabo de 4 a 5 horas de iniciado el análisis .

La obtención de resultados mediante el análisis por fluorescencia de rayos X precisa de tan sólo 5 minutos , incluyendo en dicho tiempo el requerido para la preparación de la muestra y realizando la determinación analítica por duplicado .

Pero el analizador precisa ser contrastado, con mayor o menor frecuencia , frente a los resultados obtenidos por la vía química tradicional . Para abreviar la duración de dicho análisis tradicional , hemos desarrollado y puesto a punto un método analítico para la determinación de anhídrido sulfúrico en cementos , mediante valoración volumétrica , (120) .

El fundamento de este método de análisis está en la extracción del ión sulfato en forma soluble , mediante digestión de la muestra con ácido bórico . Cuando el sulfato está ya en solución , ésta se hace pasar por una columna de intercambio iónico , bajo forma catiónica de hidrógeno , transformándose en una cantidad equivalente de ácido sulfúrico , el cual es valorado volumétricamente con

una solución normalizada de hidróxido alcalino .

Con dicho método analítico , la determinación del contenido en anhídrido sulfúrico de una muestra de clinker o cemento portland puede efectuarse en un breve periodo de tiempo , que suele oscilar alrededor de los 20 minutos .

Contrastamos frecuentemente el espectrómetro y sus curvas de calibración del anhídrido sulfúrico , comparando los resultados obtenidos de determinadas muestras de clinker o cemento , obtenidos por la espectrometría de rayos X y por valoración volumétrica aplicando el ya citado método de la resina .

Las dispersiones de los tres métodos de análisis citados , expresadas como desviación estándar , respecto a una muestra con un contenido del - 3 % en $S O_3$, son las siguientes :

DESVIACION ESTANDAR DE SERIES DE 10 ANALISIS DE SO_3

Mediante análisis químico tradicional	0,038 %
Mediante valoración volumétrica (método resina)	0,042 %
Mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X	0,012 %

3.6.- MEJORAS ADICIONALES INTRODUCIDAS EN EL CONTROL

DE CALIDAD .

Aunque las líneas fundamentales de la filosofía adoptada para el control de calidad del crudo mediante el sistema espectrómetro-ordenador en ciclo cerrado , que acabamos de exponer en la Sección 3.4. , no se han alterado durante los seis años de aplicación industrial ininterrumpida , si que hemos realizado pequeñas modificaciones en la programación con el fin de mejorar algunas situaciones anómalas que no fueron previstas , o para paliar otras cuya frecuencia ha resultado ser superior a la pensada .

A continuación citaremos con cierto detalle algunas de las modificaciones que se han realizado , describiendo el motivo que las ha impulsado , las reformas introducidas y las mejoras que han representado .

Con ello ponemos de manifiesto que el control de calidad de un proceso no es un sistema estático , como tampoco lo es el proceso en si mismo , sino antes al contrario , continuadamente acontecen nuevas situaciones que requieren su estudio y solución .

3.6.1. CIERRES PARTIDOS .

En un principio los cierres de control se producían tan sólo cuando los tres módulos habían alcanzado los valores del crudo de consigna o estaban dentro de los estrechos límites de tolerancia establecidos .

Las muestras de crudo son extraídas del tomamuestras automático instalado a la salida del molino de crudo con una periodicidad determinada , habitualmente cada hora . A continuación se trasladan al laboratorio donde se procede a su preparación y análisis , siendo los resultados procesados por el ordenador que establece las nuevas proporciones de materias primas con que dosificar al molino durante el próximo periodo .

Puede acontecer que estando dos módulos dentro de límites y el tercero por encima o por debajo del margen de tolerancia , con la próxima muestra se mantengan correctos los dos primeros y se sobrepasen los límites del otro , ya sea por defecto o por exceso . Según manifestamos en la sección 3.4.6. , al definir la función objetivo , cada módulo tiene una importancia distinta , siendo mayor la del módulo de saturación en cal , y la menor de todas corresponde a la del módulo de alúmina .

Sucede frecuentemente que el estado en silos es tal que los módulos de sílice y de alúmina están dentro de límites , mientras que el de saturación en cal está por debajo o por encima del valor de consigna , y que con la próxima muestra se mantienen los módulos de sílice y de alúmina - dentro de límites mientras que el de saturación - ha sobrepasado los suyos . En tales casos existe un instante en el cual la composición media del material en los silos coincide con la del crudo de consigna , pero si no coincide este momento con la toma de muestra , el cierre no se produce y se alarga innecesariamente más de lo debido .

Para evitar situaciones como la citada , se desarrolló un programa de cierres partidos , que nos permite determinar la fracción de muestra , expresada en toneladas de la misma , que se precisa para alcanzar el cierre , considerando el resto de la misma como primera muestra del próximo .

Para aplicar dicho programa el ordenador comprueba previamente que los módulos de sílice y de alúmina están dentro de sus respectivos límites de tolerancia , antes y después de procesar la muestra , y que el valor medio del módulo de saturación en cal al procesar la muestra pasa por el valor de consigna , sobrepasándolo por exceso o por defecto . Así se ha conseguido reducir en un tercio la duración del tiempo medio de cierre .

3.6.2.- PASO DEL CONTROL DE CALIDAD MEDIANTE

ESPECTROMETRO-ORDENADOR AL SISTEMA

TRADICIONAL DE CARBONATOS , Y VICEVERSA .

En caso de avería del sistema de preparación de muestra , del propio equipo analítico , o bien del ordenador de proceso , el control de calidad del crudo deberá realizarse inexcusablemente mediante la determinación tradicional del contenido en carbonato cálcico , a partir de valoración química .

Para poder continuar el control de calidad en un momento aleatorio cualquiera , pasando del sistema espectrómetro-ordenador a la valoración química de carbonatos , debemos conocer en todo momento el carbonato medio del material en los silos . Por ello , cada muestra que analiza el espectrómetro debe poder tratarse de forma tal que el ordenador pueda calcular su contenido en carbonato cálcico , y así determinar la media ponderal del mismo , de cuyo valor partiríamos para llevar el control mediante valoración química del contenido en carbonatos , en caso de las posibles averías .

Si no hubiésemos podido desarrollar un programa que permitiese el cálculo teórico , con suficiente exactitud , del contenido en carbonato

cálcico de cada muestra analizada , el control de calidad tendría que haberse llevado en paralelo de forma continuada , es decir , cada muestra debería someterse al ciclo espectrómetro-ordenador y tendría que determinarse químicamente su contenido en carbonato cálcico . Esta sería la única forma de poder continuar correctamente el control de calidad , en caso de avería del nuevo sistema de control de calidad que proponemos en esta memoria .

Para evitar esta duplicidad de control , innecesaria a todas luces , desarrollamos un programa que nos permite calcular el contenido en carbonato cálcico a partir de las concentraciones de la muestra analizada , expresadas en tanto por uno y en forma calcinada , como ya hemos comentado con anterioridad (sección 2.2.2. y posteriores) .

Para desarrollar dicho programa tuvimos que sentar una serie de consideraciones teóricas y especulaciones estadísticas , que nos condujeron finalmente a una gran exactitud de resultados , comparados frente a los valores encontrados por vía química (sección 2.2.6.) . Tuvimos que partir , además , de valores de óxido magnésico obtenidos por cálculo matemático a partir de concentraciones analíticamente determinadas de óxido cálcico (sección - 3.2.) . Pero finalmente , los resultados obtenidos han sido satisfactorios .

Para el caso concreto de las materias primas que utilizamos en Cementos Molins S.A. , y teniendo en cuenta el formato de salida de datos de los análisis del espectrómetro , partimos , además , de los siguientes postulados :

a- Los resultados que se obtienen de los análisis de muestras de material crudo por espectrometría de rayos X se expresan en forma de porcentajes de óxidos en forma calcinada .

b- El óxido magnésico de la muestra de crudo no está totalmente en forma de carbonato , sino que un pequeño porcentaje se halla en forma de sulfato magnésico . Estimamos que el 0,85 % del MgO presente en nuestro crudo está en forma de $MgSO_4$.

c- La arcilla que se utiliza para la formación de crudo posee un contenido más o menos fijo de agua de hidratación , que ciframos en un 6 % aproximadamente .

Para el desarrollo matemático que a continuación se expone se ha utilizado la siguiente terminología :

P = pérdida al fuego
 X(1)= contenido en CaO , sin calcinar
 X(5)= contenido en MgO , sin calcinar
 C(1)= contenido en CaO , en forma calcinada
 C(5)= contenido en MgO , en forma calcinada
 $CaCO_3$ = contenido en carbonato cálcico

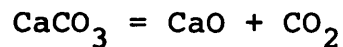
Los datos que nos proporciona el ordenador como análisis de la muestra de crudo , expresan los porcentajes de los distintos óxidos en forma calcinada . El primer paso , para el cálculo teórico del carbonato presente , consiste en determinar los porcentajes o contenidos de CaO y MgO sin calcinar , que podemos expresar de la siguiente forma :

$$X(1) = C(1) \times (1,0 - P) \quad (I)$$

$$X(5) = C(5) \times (1,0 - P) \quad (II)$$

Seguidamente determinaremos el contenido en carbonato cálcico a partir de las concentraciones de CaO y MgO sin calcinar .

Tendremos presente las siguientes ecuaciones e igualdades :



$$\text{Peso molecular del CaO} = 56$$

$$\text{Peso molecular del CaCO}_3 = 100$$

$$\text{Peso molecular del MgO} = 40$$

$$\text{Peso molecular del MgCO}_3 = 84$$

$$\text{Peso molecular del SO}_3 = 80$$

$$\text{Peso molecular del MgSO}_4 = 120$$

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{CaCO}_3/\text{CaO}}{} &= \text{P.M. (CaCO}_3\text{)}/\text{P.M. (CaO)} \\ &= 100 / 56 = 1,7857 \\ &\quad \text{*****} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{MgCO}_3/\text{MgO}}{} &= \text{P.M. (MgCO}_3\text{)}/\text{P.M. (MgO)} \\ &= 84 / 40 = 2,1000 \\ &\quad \text{*****} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{CaCO}_3/\text{MgO}}{} &= \text{P.M. (CaCO}_3\text{)}/\text{P.M. (MgO)} \\ &= 100 / 40 = 2,5000 \\ &\quad \text{*****} \end{aligned}$$

Por tanto , el carbonato cálcico de la muestra , a partir de los contenidos en CaO y MgO sin calcinar vendrá dada por :

$$\text{CaCO}_3 = X(1) \times 1,7857 + (X(5) - 0,0085) \times 2,5000 \quad (\text{ III })$$

=====

La pérdida al fuego vendrá motivada por la descarbonatación de los carbonatos cálcico y magnésico , por la liberación de anhídrido sulfúrico de sulfato magnésico y por el agua de hidratación que acompaña a la arcilla .

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{CO}_2/\text{CaO}}{} &= \text{P.M. (CO}_2\text{)}/\text{P.M. (CaO)} \\ &= 44 / 56 = 0,7857 \\ &\quad \text{*****} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{CO}_2/\text{MgO}}{\text{P.M. (CO}_2\text{)}/\text{P.M. (MgO)}} &= \frac{44}{40} = 1,1000 \\ &\text{*****} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Relación } \frac{\text{SO}_3/\text{MgO}}{\text{P.M. (SO}_3\text{)}/\text{P.M. (MgO)}} &= \frac{80}{40} = 2,0000 \\ &\text{*****} \end{aligned}$$

Siendo : 1 - CaCO₃ = arcilla

será : P(1) = X(1) x 0,7857

P(2) = (X(5) - 0,0085) x 1,1000

P(3) = 0,0085 x 2,0000

P(4) = (1 - CaCO₃) x 0,06

significando :

P(1) = pérdida al fuego motivada por la descarbonatación del carbonato cálcico ;

P(2) = pérdida al fuego motivada por la descarbonatación del carbonato magnésico ;

P(3) = pérdida al fuego motivada por la eliminación de anhídrido sulfúrico del sulfato magnésico ;

P(4) = pérdida al fuego motivada por la evaporación del agua de hidratación de la arcilla .

Por tanto , la pérdida al fuego total será :

$$\underline{P = P(1) + P(2) + P(3) + P(4)}$$

Sustituyendo y agrupando valores se transforma en :

$$P = 0,068925 + 0,678558 \times X(1) + 0,95 \times X(5) \quad (IV)$$

Esta expresión, (4), nos permite calcular la pérdida al fuego de la muestra a partir de las concentraciones sin calcinar de óxido cálcico y magnésico . Pero nuestro método analítico no nos proporciona estas concentraciones, (X(1) y X(5)), sino las concentraciones calcinadas, (C(1) y C(5)) . Por ello se desarrolló una fórmula que permite el cálculo de la pérdida al fuego a partir de los resultados que nos facilita el espectrómetro a través del ordenador . Para ello , sustituyendo (1) y (2) en (4) , se obtiene :

$$P = 0,068925 + 0,678558 \times C(1) \times (1,0 - P) + 0,95 \times C(5) \times (1,0 - P)$$

de donde, efectuando operaciones y agrupando variables, puede deducirse que :

$$P = \frac{0,068925 + 0,678558 \times C(1) + 0,95 \times C(5)}{1,0 + 0,678558 \times C(1) + 0,95 \times C(5)} \quad (V)$$

Resumiendo , a partir de los contenidos en óxido cálcico y óxido magnésico , en forma calcinada , que el ordenador nos proporciona , con (5) se puede calcular la pérdida al fuego de la muestra , que sustituida en (1) y (2) permite calcular las concentraciones sin calcinar de dichos óxidos , y de ellas , aplicando (3) , determinar finalmente el contenido en carbonato cálcico .

El programa que acabamos de describir ha funcionado a entera satisfacción , con nuestras materias primas , según se ha comentado repetidamente a lo largo de esta memoria , permitiendo efectuar un rápido chequeo del sistema analítico .

Puesto que la determinación química del contenido en carbonato cálcico no nos proporciona información alguna acerca de los módulos de un crudo , cuando por avería debe pasarse del control de calidad mediante espectrómetro-ordenador al tradicional de carbonatos , deben definirse los porcentajes a consumir de los materiales correctores , arenisca y pirita , que se mantendrán constantes mientras dure este sistema de control de calidad . Como medida de precaución , se acostumbra a dosificar las proporciones de los materiales correctores a consumir en función de los porcentajes medios utilizados a lo largo del último cierre o durante el último día en que funcionó con normalidad el control más completo , constituido por el analizador de rayos X y el ordenador .

Cualquier posible variación en la composición de las materias primas fundamentales, que pudiera aconsejar una modificación en las cantidades de materiales correctores a consumir , no se podrá efectuar mientras dure el sistema de control mediante valoración de contenido en carbonato cálcico , con lo que será imposible alcanzar los módulos deseados en el crudo de consigna .

Solucionada la avería , el paso del sistema de control por valoración química de carbonatos al control mediante espectrómetro-ordenador sólo puede efectuarse después de un cierre . Es éste el único momento en que , por no existir material acumulado , la composición media de todos los módulos es conocida , pues posee un valor nulo . A partir de un cierre mediante el control tradicional de carbonatos , la próxima muestra será la primera de un nuevo cierre , que se controlará ya mediante análisis por rayos X .

Si la avería que obliga retornar al clásico control mediante valoración química del contenido en carbonato cálcico no es la del ordenador , éste - puede continuar ayudando en grado máximo . Permitirá efectuar una estimación estadística de la composición de las materias primas , aunque ésta se reduzca a su contenido en CaCO_3 ; podrá llevar automáticamente el cálculo de la media ponderal del carbonato del material en los silos , al tener acceso directo a la información del tonelaje producido que corresponde a una muestra determinada , y al recibir los datos correspondientes a contenido en carbonato de la misma ; estimará las nuevas proporciones a consumir de las materias primas fundamentales , ya que las de los materiales correctores las habremos fijado con anterioridad ; y finalmente , posicionará de forma automática , los potenciómetros reguladores de las mismas en los valores que calculó .

3.6.3. Modificación de consignas y datos acumulados .

Inicialmente todas las modificaciones que deseabamos introducir en el ordenador , referentes al control de calidad del proceso , debían introducirse mediante fichas perforadas . Dicha labor , entretenida cuando no complicada , requería perforar unas fichas , con un formato predeterminado , con los nuevos datos , en columnas adecuadas , y - después introducir las en la lectora . Dichas fichas se encontraban intercaladas con las correspondientes al programa a modificar .

Estos trabajos son fáciles de realizar por personal introducido en la informática , pero no para el profano en dicha materia . Siendo el control de calidad de la molienda de crudo simultáneo a ésta y , como el resto de la fabricación de cemento , se trata de un proceso continuo , las modificaciones pueden ser necesario realizarlas en cualquier momento de cualquier día , laborable o festivo , y a cualquier hora , diurna o nocturna , debiéndolas llevar a término el propio personal responsable del control , que siendo especialista en su misión , no lo es en cambio en el campo de la informática .

Algunas modificaciones , tales como la de los módulos de consigna , sólo se realizan esporádicamente y por autorización directa del máximo responsable del control de calidad .

Otras modificaciones deben efectuarse en el mismo momento en que surge la anomalía que las provoca , por ejemplo : modificar la prioridad de una muestra , anular una muestra mal procesada , efectuar el cierre manual de un ciclo de control , etc.

Con el fin de facilitar la ejecución práctica de las modificaciones que sean precisas , con la seguridad de que no se realizarán operaciones incorrectas , hemos desarrollado una programación que permite efectuarlas mediante un diálogo con el teletipo o máquina de escribir del ordenador , que asimismo especifica el orden y formato de los datos que deseamos introducirle .

Dichos programas se han agrupado en la llamada CORE-LOAD n° 17 . Provocando una interrupción en el ordenador , aparece el siguiente parte , en el caso de que deseemos modificar los módulos de consigna :

Provocamos una interrupción en el ordenador .

ESCRIBA EL NUMERO DE LA CORE-LOAD QUE DESEA

17

SI CONOCE EL CODIGO ESCRIBA UN 1
EN CASO CONTRARIO ESCRIBA UN 0

0

CODIGOS DESIGNADOS PARA LA MODIFICACION
DE GRUPOS DE VARIABLES

- 01 = CAMBIO DE MODULOS DE CONSIGNA
- 02 = CAMBIO DE FECHA
- 03 = REACTUALIZACION PRODUCCIONES MOLINOS
- 04 = REACTUALIZACION HUMEDADES
- 05 = REACTUALIZACION ESTADO EN SILOS
- 06 = REACTUALIZACION CONTADOR PARTES SITUACION
- 07 = REACTUALIZACION CONTADOR PARTE HORNOS
- 08 = CIERRE MANUAL DE SILOS
- 09 = INICIALIZACION PRIORIDADES TOMA MUESTRAS
- 10 = REACTUALIZACION DE LAS PRIORIDADES
- 11 = REACTUALIZACION DE LAS PRODUCCIONES DIA-
RIAS DESPUES DE UN PARO DE ORDENADOR
- 12 = REACTUALIZACION PRODUCCIONES DIARIAS
DE LOS MOLINOS DE CRUDO N° 3 y 4 .
- 13 = REACTUALIZACION PRODUCCION DIARIA DEL
MOLINO DE CRUDO N° 5 .

CODIGOS DE PLANTA

- 02 = MOLINO DE CRUDO N°. 2 .
- 34 = MOLINOS DE CRUDO N° 3 y 4 .
- 05 = MOLINO DE CRUDO N°. 5 .

DEME EL CODIGO DE LAS VARIABLES QUE DESEA MODIFICAR

01

DEME EL CODIGO DE LA PLANTA

34

MODULOS ANTERIORES

0.990 2.400 2.000

DEME LOS NUEVOS MODULOS DE CONSIGNA

1.000000000

2.400000000

2.100000000

SI ES CORRECTO ESCRIBA UN 1 , SINO UN 0

1

CONCENTRACIONES RELATIVAS AL CALCIO

1.00000 0.31051 0.08764 0.04173

CONCENTRACIONES DEL CLINKER

0.68268 0.21198 0.05983 0.02849

MODULOS ALMACENADOS

1.00000 2.40000 2.10000

SI DESEA MODIFICAR OTRO GRUPO DE VARIABLES ESCRIBA
UN 1 . EN CASO CONTRARIO ESCRIBA UN CERO .

0.

De esta forma se pueden modificar cualquiera de los grupos de variables que se han especificado , para cada una de las líneas de control de proceso existentes , 2 ; 3 y 4 ; 5 .

La persona que desea modificar un grupo de variables , por ejemplo en el caso citado los módulos de consigna de la línea 3-4 , debe solicitar la CORE-LOAD (17) , indicar si conoce o no los códigos de los distintos grupos de variables (escribiendo un 1 ó un 0) , darle el código adecuado (01) , los nuevos módulos (1.00 , 2.40 y 2.10) , la conformidad a los valores entrados en el ordenador (1) , y si desea o no modificar otro grupo de variables (1 ó 0) . Toda esta información, en forma de diálogo con el ordenador , se introduce a través de la máquina de entrada y salida de datos del propio ordenador , sin necesidad de utilizar ficha perforada alguna ni recordar más datos que el número de la CORE-LOAD (el 17) .

Desde su instauración , no se han producido modificaciones erróneas y ha permitido salir de situaciones comprometidas sin importar día ni hora en que éstas se producían , mediante manipulación adecuada del personal encargado del control de calidad .

IV - C O N C L U S I O N E S

#####

4.1.- CONCLUSIONES .

=====

Los resultados y conclusiones de mayor relieve que hemos obtenido a lo largo del desarrollo del trabajo que acabamos de exponer , que se esquematizan en la Figura 18 , son los que se exponen a continuación :

- 1.- Se ha elaborado un sistema integral de control de calidad para una industria dedicada a la fabricación de cemento , basado en el empleo de un espectrómetro multicanal de fluorescencia de rayos X , conectado en línea con un ordenador de proceso . La configuración del sistema es totalmente original , pudiendo servir como base de partida para una ulterior perspectiva de investigación sobre el tema , o para su implantación , con ligeras modificaciones , en una industria de actividad similar .

El sistema de control elaborado ha venido a satisfacer , en una gran medida , los objetivos inicialmente propuestos .

- 2.- En la realización de la puesta a punto analítica del método espectrométrico de

Control automático de la alimentación

Primeras materias

CALIZA
 ARCILLA-CALIZA
 ARENISCA
 PIRITA

.....

MOLINO DE CRUDO
 SILOS DE HOMOGENEIZACION

SILOS DE ALMACENAJE
 HORNO

Toma de muestra

Preparación de la perla

Supervisión

ANALISIS (Rayos X)

Nuevas proporciones y posicionado potenciómetros .

CONTROL DE CALIDAD (Ordenador de proceso)



Estimación de las materias primas .

Composición media del material en los silos

Limitaciones establecidas y propias del proceso

FIGURA 18 . - Esquema de las conclusiones del control de calidad de la molienda de crudo.

rayos X , punto de partida del ciclo de control que nos habíamos propuesto , hemos desarrollado un nuevo procedimiento de análisis de los elementos de mayor interés en el material crudo , basado en la correlación encontrada entre las concentraciones e intensidades de dichos elementos respecto a las del elemento mayoritario , el calcio , una vez previstas las influencias de los efectos interelementales y mineralógicos , así como la pérdida al fuego de la muestra y la variación del factor de dilución , al preparar las muestras en forma de perlas de bórax .

La bondad analítica del procedimiento ha resultado ser muy superior , en lo que a precisión y reproducibilidad se refiere , a la de los métodos analíticos convencionales usados en este tipo de aplicaciones de la espectrometría de rayos X .

- 3.- A partir del modelo matemático elaborado para la conversión de los impulsos detectados por el espectrómetro en concentraciones , en forma calcinada , y módulos , se ha completado dicha información con el

cálculo teórico del contenido en carbonato cálcico , desarrollando el modelo matemático correspondiente , a fin de permitir un rápido chequeo de la fiabilidad del sistema analítico , así como facilitar el paso al control de calidad tradicional , mediante valoración del contenido en carbonato cálcico , en caso de avería de alguno de los componentes esenciales del sistema de control adoptado .

- 4.- La utilización de un ordenador ha permitido desarrollar una completa filosofía del control de calidad , de forma que - éste se realice automáticamente , en bucle cerrado , incluyendo tanto la fase analítica como la de proceso industrial .

Para ello , hemos desarrollado la programación correspondiente , que actúa sobre el proceso , en línea , según los siguientes puntos :

- 4.a.- Recepción automática de datos .

El ordenador recibe los datos del espectrómetro , en forma de cuentas o impulsos contabilizados , a través de una interfase . Los datos más importantes del proceso , posición de básculas , momento de la

toma de muestra , etc. , se le comunican de forma automática .

A partir de estos datos , mediante los modelos de calibración elaborados y los consumos de las materias primas utilizadas , se calcula el análisis de la muestra y la composición media del material que hay en los silos de homogeneización .

4.b.- Estimación de la composición de las materias primas .

Se ha desarrollado un programa matemático que permite estimar la composición de las materias primas fundamentales , caliza y arcilla-caliza , para cada una de las muestras de crudo analizadas .

A partir de los valores estimados y de las proporciones de materias primas consumidas , se calcula el análisis teórico de la muestra de crudo analizada , comparándolo con el proporcionado por el espectrómetro , a fin de minimizar el error o diferencia existente entre ambos , y disponer de una estimación más exacta de la composición química de dichas materias primas .

4.c.- Actualización del estado en los silos .

La composición media del material crudo en los silos de homogeneización , - calculada según 4.a. , se limita al momento de la toma de muestra . Pero , - desde entonces , el molino ha producido un cierto número de toneladas de crudo , cuya composición es ahora estimada a partir de las proporciones de materias primas consumidas y de su composición estimada según 4.b. .

4.d.- Cálculo de la dosificación óptima .

Conociendo la composición media del material en los silos de homogeneización de crudo en el momento actual y la estimación de la composición de las materias primas , se realiza el cálculo de las - nuevas proporciones de las mismas , a - consumir en el próximo periodo , siguiendo una programación lineal definida y teniendo en cuenta unas determinadas limitaciones impuestas , propias del proceso y del control de calidad .

4.e.- Modificación de las básculas dosificadoras.

Para completar el ciclo de control de ca-

lidad del crudo en bucle cerrado , se ha programado al ordenador para que efectúe la corrección automática de los dispositivos reguladores de la dosificación de las materias primas , de conformidad con unos cálculos realizados .

Finalmente , el ordenador ha sido programado para comprobar periódicamente , cada dos minutos , si el posicionado de los potenciómetros reguladores de las básculas de dosificación de las materias primas se mantiene en los valores calculados ; en caso contrario los coloca nuevamente en los valores calculados .

- 5.- El control de calidad de la molienda de cemento , relativa a mantener constante el contenido en anhídrido sulfúrico a pesar de las posibles variaciones de calidad en el yeso utilizado , ha sido también incluido en el ciclo de control .
- 6.- En cuanto a los logros de índole particular , bajo el punto de vista técnico y económico , que se han alcanzado en su aplicación práctica en una fábrica concreta , podemos destacar los siguientes :

- 6.a.- La instauración del sistema de control de calidad descrito , ha permitido una mejor definición del crudo de consigna , al especificar con exactitud los porcentajes de los cuatro óxidos fundamentales , o su equivalente , los tres módulos (el de saturación en cal , el de sílice y el de alúmina) .
- 6.b.- Ha permitido la utilización racional de hasta cuatro materias primas distintas , facilitando la explotación de canteras propias y permitiendo la obtención de un crudo de óptima calidad y mayor economía .
- 6.c.- La mayor regularidad del crudo ha permitido un notable ahorro energético en la calcinación del mismo , así como un menor consumo de material refractario por tonelada de clinker producido , al permitir marchas ininterrumpidas más largas .

La citada regularidad también ha permitido definir un crudo de más alta calidad , al no temer problemas de estabilidad de volumen en el cemento , por evitarse los valores puntas que habrían ocasionado dicho fenómeno .

6.d.- La elevada continuidad de funcionamiento del sistema de control de calidad desarrollado , la podemos cifrar en un 99 % , contrastada durante algunas decenas de miles de horas de servicio ; ello ha permitido que el nivel de confianza proporcionado por el mismo pueda considerarse del 100 % .

6.e.- Su puesta en servicio y correcta actuación , ha permitido doblar la capacidad de la molienda de crudo , sin necesidad de duplicar el sistema de homogeneización del mismo ni instalar una nave adicional para la prehomogeneización de las materias primas .

o o o o o o o o

V . B I B L I O G R A F I A

#####

B I B L I O G R A F I A

- (1) CZERNIN W. : " La Química del Cemento " , Ed. Palestra ,
Barcelona . (1.963) .
- (2) CEMENT PRODUCTION SEMINAR , F.L.S. , Copenhague . (1.973) .
- (3) LEA F.M. : " La Química del Cemento y el Hormigón " , 3^a
Ed. , E. Arnold Publ. Ltd. , Londres . (1.970) .
- (4) SMEATON J. : " Una descripción de la construcción del faro de
Eddystone " , 2^a Ed. , Londres . (1.793) .
- (5) ASPDIN , ORD y Co. : " Breve descripción de la patente del ce-
mento Portland " , Gateshead . (1.854) .
- (6) VICAT L. J. : " Investigaciones experimentales " , Paris , -
(1.818) . " Morteros y cementos calizos " , Paris . (1.828) .
- (7) JOHN J. F. : " Cal y mortero " , Berlin . (1.819) .
- (8) Pliego general de Condiciones para la recepción de Conglomeran-
tes Hidráulicos en obras oficiales , B.O.E. 6 - 5 - 1.964 .
España . (P. C. C. H. - 6 4) .
- (9) Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para la Recepción
de Cementos , B.O.E. 28 - 8 - 1.975 , España . (R. C. - 7 5) .
- (10) PAPANAKIS M. , VENUAT M. : " Fabricación , características y
aplicaciones de los diversos tipos de cemento " , Editores
Técnicos Asociados , Barcelona . (1.968) .
- (11) BOGUE R.H. : " La Química del Cemento Portland " , Editorial
Dossat , Madrid . (1.952) .

- (12) HUPPERTSBERG R. : " Empleo del E.D.T.A. en el laboratorio de una fábrica de cemento " , Zement Kalk Gips , n°6 . (1.954) .
- (13) RIO M. : " Aplicaciones del análisis complexométrico para el cemento " , Il cemento , n°6 . (1.955) .
- (14) GERHARD H. E. : " Método complexométrico para el MgO en cementos " , Rock Products , n°2 . (1.957) .
- (15) WALLRAF M. : " Valoraciones colorimétricas del aluminio , hierro y titanio en cementos " , Zement Kalk Gips , n° 5 . (1.956) .
- (16) MALAMUD M.M. , NESCADINOVA N. M. : " Análisis complexométrico de crudos " , Cement , n° 2 . (1.959) .
- (17) CALLEJA J. , FERNANDEZ PARIS J.L. : " Determinación complexométrica de la alúmina en el cemento " , Cemento Hormigón , n° 308 . (1.959) .
- (18) CALLEJA J. , BACLE B. : " Determinación volumétrica de la sílice en el cemento portland " , Materiales de Construcción , n° 99 . (1.960) .
- (19) BUZZI S. : " Contribución al análisis rápido en la industria del cemento por complexometría " , Materiales de Construcción , n° 103 . (1.961) .
- (20) WALLRAF M. : " Determinación volumétrica de aluminio , hierro y titanio con E.D.T.A. " , Zement Kalk Gips , n° 11 . (1.961) .
- (21) BERTHOLOMA H. D. : " Análisis complexométrico de cementos sin precipitación " , Tonindustrie Ztg , n ° 5 . (1.962) .
- (22) CALLEJA J. , FERNANDEZ PARIS J.L. : " Nuevos métodos complexométricos para la determinación de anhídrido sulfúrico en el cemento portland " , Materiales de Construcción , n° 107 . (1.962) .

- (23) CALLEJA J. , FERNANDEZ PARIS J.L. : " Método complexométrico para el análisis rápido del cemento portland " , Monografía nº 233 del I.E.T.c.c. . (1.964) .
- (24) SA GIL , MOTA S. : " Análisis complexométrico de crudos , clinkers y cementos " , Cemento y Hormigón , nº 375 . (1.965) .
- (25) BURRIEL F. , ALVAREZ C. : " Determinación complexométrica de - hierro , aluminio , calcio y magnesio , aplicable a cementos y arcillas " , Ciencia Aplicada , nº 5 . (1.965) .
- (26) KLINKMANN J. A. : " Análisis industrial cuantitativo rápido de cementos portland y productos similares " , Zement Kalk Gips , nº 9 . (1.966) .
- (27) PFUNDER V.R. , WICKERT H. : " Sobre la precisión del análisis complexométrico para clinkers y cementos " , Zement Kalk Gips , nº 3 . (1.968) .
- (28) CETIC : " Análisis rápido por complexometría y colorimetría de las materias primas y productos de una fábrica de cemento " , Rev. des Mat. de Const. , nº 661 . (1.970) .
- (29) LEITHE W. , HOFER A. : " Determinación de magnesio por E.A.A. " , Mikrochim. Acta , nº 2 . (1.961) .
- (30) SPRAGUE S. : " Análisis de cemento por E.A.A. " , Atom. Absorption Newslett. , nº14 . (1.963) .
- (31) TAKEUCHI T. , SUZUKI M. : " Determinación de Na , K , Mg y Ca en cemento por E.A.A. " , Talanta , nº 11 . (1.964) .
- (32) HAMEAU M. : " Determinación cuantitativa de Ca , Fe y Mg en minerales silico-calcáreos por E.A.A. " , Afinidad , Tomo XXII .(1.965) .

- (33) BELT Jr. C.B. : " Análisis parcial de silicatos por E.A.A. " , Anal. Chem. , nº 6 . (1.967) .
- (34) CROW R.F.,HIME W.G.,CONNOLLY J.D. : " Análisis de cemento portland por E.A.A. " , Journ. PCA Res.&Devel. Lab.,nº2 . (1.967) .
- (35) LEGRAND G.,LOUVRIER J.,VOINOVITCH I.A. : " Análisis de cementos por E.A.A. " , Chim. Anal. , nº 10 . (1.969)
- (36) ROOS J.T.H.,PRICE W.J. : " Un esquema detallado del análisis de cemento por E.A.A. " , Analyst , nº 94 . (1.969) .
- (37) CONIL L.,LEGRAND G. : " Análisis de cementos por E.A.A. , F.R.X y E.E. " , Métodos físicos de análisis (GAMS), nº1 . (1.969) .
- (38) LANGMYHR F.J.,PAUS P.E. : " Análisis de materiales silíceos por E.A.A. y descomposición ácida con HF . Parte IV : análisis de cementos , clinkers , crudos y calizas arcillosas " , Anal. Chim. Acta . , nº 44 . (1.969) .
- (39) MEIER U. : " Análisis de clinkers y cementos por E.A.A. . Determinación de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O , (CaO) " , Cent. Techn. Holderbank , Rapp. DC 69/2070 . (1.969) .
- (40) LEES T.P. : " E.A.A. en análisis de cementos " , Chem. Ind.(1.969).
- (41) TENOUTASSE N.,DE DONDER A.,SMITZ E. : " E.A.A. para el análisis de cementos " , Silicates Ind. , nº 1 . (1.970) .
- (42) BUTLER L.R.P.,KROGER K. : " La aplicación de la E.A.A. a los problemas analíticos de la industria del cemento " , Cem. Techn.,nº2 , (1.971) .
- (43) BONONI F.,FRANCARDI M.,MASSAZZA F. : " E.A.A. aplicada al análisis de clinker y cemento " , Il Cemento , nº 2 . (1.971) .

- (44) TENOUTASSE N. : " El análisis de cementos por E.A.A. " ,
Rev. des Mat. de Const. , nº664 - 665 - 666 . (1.971) .
- (45) BONONI F.,FRANCARDI M.,MASSAZZA F. : " Análisis de materias
primas , crudos , clinkers y cementos por E.A.A. " , Il
Cemento , nº 3 . (1.972) .
- (46) TENOUTASSE N. : " Análisis precisos de cementos por E.A.A. " ,
Silicates Ind. , nº 1 . (1.972) .
- (47) GARCIA J.M.,PAMPLONA A. : " Control y corrección del crudo por
medio de un espectrofotómetro de absorción atómica y un mini-
computador " , Materiales de Construcción , nº152 .(1.973) .
- (48) YANNAQUIS N. : " Estudio por rayos X de los silicatos del clin-
ker " , Rev. des Mat. de Const., nº 480 . (1.955) .
- (49) MIDGLEY L. : " Compilación de resultados de difracción a los
rayos X en lo que concierne a los elementos mineralógicos de
los cementos " , Mag. Concr. Res. , nº 3 . (1.957) .
- (50) BRUNAUER S.,COPELAND L.E.,KANTRO D.L. : " Determinación cuanti-
tativa de las cuatro fases preponderantes en el cemento portland
por análisis de rayos X " , A.S.T.M. Proceedings . (1.959) .
- (51) KANTRO D.L.,COPELAND L.E.,ANDERSON E.R. : " Una investigación con
rayos X de pastas hidratadas de cemento portland " , A.S.T.M.
Proceedings . (1.960) .
- (52) SMOLCZYK H.G. : " Problemas fundamentales relativos al análisis
de fases por rayos X en la Química del Cemento " , Zement Kalk
Gips , nº 9 . (1.961) .

- (53) KANTRO D.L., WEISE C.H., BRUNAUER S., COPELAND L.E. : " Determinación de los componentes mayoritarios de los cementos portland por difracción de rayos X " , Symposium on the analysis of Calcareous Materials , Londres . (1.963) .
- (54) ROBINSON H.M.M., GERTISER E.P. : " Análisis espectrográfico por rayos X de las materias primas y crudos para la industria del cemento " , Mat. Res. Stand. , n° 5 . (1.964) .
- (55) DRYER H.T., RENTON H. : " Influencia del origen de las primeras materias en el análisis por rayos X de cementos " , Developments in Applied Spectroscopy, Plenum Press, New York, n°2. (1.965) .
- (56) SHUGART P.L. : " El espectrofotómetro de rayos X reduce de seis horas a una hora la duración del análisis de silicatos " , Rock Products , n° 10 . (1.954) .
- (57) Anónimo : " Análisis cuantitativo de clinkers de cemento portland por rayos X " , Silicates Ind. , n° 12 . (1.958) .
- (58) LENHART W.B. : " Rayos X : nueva ayuda para el proceso de control del cemento " , Rock Products , n° 3 . (1.958) .
- (59) KESTER B. E. : " Cómo utilizar el espectrógrafo de rayos X " , Rock Products , n° 3 . (1.961) .
- (60) TSUKYAMA H., WAKABAYASHI T. : " Análisis espectroquímico por rayos X de una escoria y cemento por un quantómetro-registrador de rayos X " , Bunko Kenkyu , n° 10 . (1.962) .
- (61) Anónimo : " Aplicaciones de los rayos X en las fábricas de cemento " , Rev. des Mat. de Const. , n° 577 . (1.963) .
- (62) MERX H. : " Análisis de cementos por fluorescencia X : estudio de la preparación de muestras utilizando patrones sintéticos " , Coloquio de Bruselas sobre Rayos X . (1.964) .

- (63) TRIVIÑO F.,SAGRERA J.L.,CALLEJA J. : " La preparación de muestras para análisis por rayos X : I.- Fluorescencia . II.- Difracción ", Materiales de Construcción , n° 113 . (1.964) .
- (64) TRIVIÑO F.,SAGRERA J.L. : " Discriminación de altura de impulsos ", Monografía n° 242 del I.E.T.c.c. (1.965) .
- (65) Anónimo : " Análisis de cementos por rayos X " , Rock Products , n° 5 . (1.964) .
- (66) SAGRERA J.L. : " Análisis cuantitativo de cementos por fluorescencia de rayos X " , Materiales de Construcción , n° 122 . (1.966) .
- (67) SAGRERA J.L.,BACLE B. : " Determinación de cloro en los hormigones por fluorescencia de rayos X " , Materiales de Construcción , n° 125 . (1.967) .
- (68) SAGRERA J.L. : " Determinación cualitativa de los elementos constitutivos de los conglomerantes hidráulicos por fluorescencia de rayos X " , Materiales de Construcción , n° 129 . (1.968) .
- (69) DIJKSTERHUIS P.R.,JONGER W.K. de,VERHAREN H.A. : " Análisis automático por fluorescencia de rayos X de materias cementeras , con preparación por fusión y por pastilla prensada " , Zement Kalk Gips , n° 1 . (1.969) .
- (70) HENKEL von F. : " Ensayos comparativos sobre crudos de cemento por medio de análisis por rayos X " , Zement Kalk Gips , n°1 .(1.969).
- (71) THURET B. : " Elaboración acelerada de perlas reproducibles para análisis por fluorescencia de rayos X " , Rev. des Mat. de Const., n° 657 - 658 . (1.970) .
- (72) Anónimo : " Selección de equipos de rayos X y de preparación de muestras " , Miner. Process. , n°6 . (1.970) .

- (73) BIESHAAR P. : " Preparación automática de muestras para análisis por espectrometría de rayos X en cementos " , Materiales de Construcción , n° 138 - 139 . (1.970) .
- (74) GARCIA F. : " Cálculo matemático de coeficientes de corrección en el análisis por fluorescencia de rayos X " , Materiales de Construcción , n° 138 - 139 . (1.970) .
- (75) SAGRERA S.L. : " Estudio y corrección de las anomalías en los análisis por fluorescencia de rayos X " , Materiales de Construcción , n° 138 - 139 . (1.970) .
- (76) KRAEFT U. : " Preparación de muestras para el análisis por fluorescencia de rayos X " , Zement Kalk Gips , n° 8 . (1.970) .
- (77) Anónimo : " Espectrómetro de rayos X que analiza seis elementos simultáneamente en menos de tres minutos " Rock Products , n°11 , (1.970) .
- (78) RICHARTZ W. : " Eliminación de orígenes de errores en el análisis de fluorescencia de rayos X " , Zement Kalk Gips , n°2 . (1971) .
- (79) KALHER F., FISCHER C. : " Dispositivos automáticos simples para la explotación de los análisis de rutina por fluorescencia de rayos X " , Radez Rdsch (cita bibliográfica de Rev. des Mat. de Const. n° 555 . (1.961) .) .
- (80) Anónimo : " Aplicación de un espectrógrafo de rayos X , en vacío , en los trabajos de una fábrica de cemento " , Pit Quarry , n° 4 . (1.962) .
- (81) PALMER K.E. : " Aplicación de un espectrómetro de vacío de rayos X a las operaciones de una planta de cemento " , AIEE Cement Industry Conference , St. Louis . (1.962) .

- (82) Anónimo : " Análisis y control por rayos X de una mezcla cruda en la fabricación de cemento ", Pit Quarry , nº 9 , (1.962) .
- (83) LAHL W. : " Análisis automático con fluorescencia de rayos X para el control y supervisión de fábricas de cementos " , Zement Kalk Gips , nº 2 . (1.965) .
- (84) HENKEL F. : " Aplicación de la fluorescencia de rayos X en el control de la fabricación de cemento " , Zement Kalk Gips , nº 5 . (1965) .
- (85) QUITTKAT W.G. : " Preparación de la mezcla de crudo en un fábrica de cemento y en particular respecto a la dosificación de los componentes " , Zement Kalk Gips , nº 9 . (1.967) .
- (86) HEPP H. : " Utilización de un espectrómetro multicanal de rayos X para el control de una fábrica de cal " , Zement Kalk Gips , nº 10 . (1.967) .
- (87) SCHRODT K.H. : " Sistemas de cálculo por procesador programado para la industria del cemento y de la cal " , Zement Kalk Gips , nº 8 . (1.968) .
- (88) EUW M. von : " Análisis automático en la industria del cemento por espectrometría de rayos X y calculador asociado " , Materiales de Construcción , nº 131 . (1.968) .
- (89) GERSTBERGER R. : " Métodos estadísticos para la evaluación de muestras en el análisis de crudo y su aplicación práctica en la preparación de crudo mediante ordenador " , Zement Kalk Gips , nº 1 . (1.970) .
- (90) EB J. : " Investigación acerca de la homogeneización del crudo y la exactitud del analizador de rayos X " , Zement Kalk Gips , nº 1 , (1.970) .

- (91) JOHN B. : " Aspectos estadísticos de la toma de muestras de materiales a granel " , Zement Kalk Gips , n° 1 . (1.970)
- (92) KNOFEL D. : " Control cuantitativo mediante rayos X en la producción de una fábrica de cemento " , Zement Kalk Gips , n° 9 . (1.970) .
- (93) LONGUET M. : " Jornada de estudio del control de crudos en fábricas de cemento por medio de la fluorescencia de rayos X " , Rev. des Mat. de Const. , n° 662 . (1.970) .
- (94) BARTEN H. : " Análisis automático por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X " , Zement Kalk Gips , n° 3 . (1.972) .
- (95) ASHARA N.,SUDOH G.,SENDA M. : " La técnica de regresión múltiple para el análisis por fluorescencia de rayos X de muestras de crudo " , Zement Kalk Gips , n° 3 . (1.972) .
- (96) NISHIDA K.,KIRA K. : " Analizador en línea para la preparación de crudo . Ordenador digital y aparato de fluorescencia de rayos X para el control del crudo " , Zement Kalk Gips , n°3 . (1.972) .
- (97) FUENTES A. : " Utilización de un ordenador para la dosificación del crudo " , Zement Kalk Gips , n° 4 . (1.972) .
- (98) GRIEBHAMMER G. : " Automatización de una instalación para la preparación de crudo " , Zement Kalk Gips , n° 4 . (1.972) .
- (99) LOCHMANN H.O.,SCHILLO H. : " Homogeneización del crudo con ayuda de un ordenador de proceso " , Zement Kalk Gips , n° 4 . (1.972) .
- (100) TEUTENBERG J. : " Automatización de la preparación de crudo " , Zement Kalk Gips , n° 4 . (1.972) .

- (101) HAUBLER A. : " Empleo de un ordenador de proceso para el control del proceso , tratamiento de los problemas técnicos y resolución de tareas comerciales , en una fábrica de cemento " , Zement Kalk Gips , nº 4 . (1.972)
- (102) UCHILAWA H.,KUSAKA K.,TSUKIYAMA K. : " Control de la mezcla de crudo con un ordenador " , Zement Kalk Gips , nº 7 . (1.972) .
- (103) BUZZI S.,SASSONE G. : " Determinación de la composición del crudo mediante un ordenador de proceso " , Zement Kalk Gips , nº 7 , (1.972) .
- (104) PUIG MONTRAVETA J. : " Aplicaciones de un ordenador de proceso IBM 1800 en una fábrica de cemento española " , Materiales de Construcción , nº 148 . (1.972) .
- (105) PUIG MONTRAVETA J. : " Control automático del material crudo en una fábrica de cemento con analizador de rayos X y ordenador de proceso " , Materiales de Construcción , nº 149 . (1.973) .
- (106) RODRIGUEZ M.V., PINHEIRO V.,SANTOS MOTA G.,SILVA NUNEZ M. : " Aplicaciones del análisis espectrométrico de rayos X a la industria de la fabricación de cemento " , Cemento y Hormigón , nº 475 . (1.973) .
- (107) BERMUDEZ POLONIO J. : " Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X " , Exedra , Ed. Alhambra , Madrid . (1.967) .
- (108) JENKINS R.,DE VRIES J.L. : " Práctica de la espectrometria de rayos X " , 2^a Ed. , Mac Millan and Co. Ltd. , Londres . (1.970) .
- (109) NOVAU J.M. : " Introducción a la espectrometría de fluorescencia de rayos X " , curso monográfico no publicado . (1.970) .

- (110) PUIG MONTRAVETA J. : " Aplicación de los rayos X en la industria del cemento " , ponencia presentada al " Curso teórico-práctico de análisis elemental por fluorescencia de rayos X y sus aplicaciones " , desarrollado en la Empresa Nacional - Adaro de Investigaciones Mineras S.A. , Madrid . (27-XI-1.974)
- (111) DIJKTERHUIS P.R. : " Análisis automático de materiales de fábricas de cemento , incluyendo la preparación de muestra por fusión o prensado " , ponencia presentada al International Seminar Automatic Control in Lime , Cement and Conected Industries , Bruselas (1.968) . Philips Bulletin 79.177/FS16 .
- (112) BIESHAAR P. : " Preparación automática de muestra en la industria del cemento " . Philips Bulletin 79.177/FS 72 . (1.968) .
- (113) HERTROYS P.,DE VRIES J.L. : " Estrategia de contaje " , Conferencias de espectroscopia de rayos X de Lunteren (1.965) y de Swansea (1.966) . Philips scientific report 79.136/FS 3 .
- (114) BOINCK J.HERTROYS P. : " Determinación de las constantes de corrección interelemental con un procesador de datos PW 1261 " , Philips Bulletin 79.177/FS 20 . (1.969) .
- (115) BROWN T.W.,LEECH R.J.,HICKSON K. : " Esperiencias con las técnicas de fusión en el análisis de materiales del baño de vidrio y alumino-silicatos " , Conferencia de análisis por rayos X , Durhan (1.970) . Philips Bulletin 7000.38.2500.11 .
- (116) JENKINS R. : " Los detectores proporcionales de flujo " , Philips Scientific Report 79.136/FS 6 . (1.968) .

- (117) KENKINS R. : " Nuevos desarrollos en la espectrometría de rayos X " , XV Simposio Anual de la Sociedad de Espectroscopia del Canadá (1.968) . Philips Bulletin 79.177/FS 17 .
- (118) JENKINS R. : " Aplicación del ordenador a la solución de los efectos de matriz que acontecen en la espectrometría de fluorescencia de rayos X " , Reunión del Grupo de Espectroscopia del Instituto de Físicos y Sociedad de Física (1.967) . Philips Bulletin 79.177/FS 15 .
- (119) PUIG MONTRAVETA J. : " Rayos X aplicados al control de calidad de una fábrica de cemento " , ponencia presentada al " Curso teórico-práctico de técnicas físicas de análisis " , Universidad Politécnica de Barcelona , (12-III-1.975)
- (120) PUIG MONTRAVETA J. : " Método rápido de análisis de anhídrido sulfúrico " , Materiales de Construcción , nº 155 . (1.974) .
- (121) CEDO J., PUIG MONTRAVETA J. : " Ampliación de la fábrica de Cementos Molins S.A. , en San Vicenç dels Horts , Barcelona , España , hasta una capacidad de producción anual de 1.700.000 T." . Zement Kalk Gips , nº 2 . (1.976) .