

40

Fecha de presentación: agosto, 2017
Fecha de aceptación: noviembre, 2017
Fecha de publicación: diciembre, 2017

MÉTODO PARA DETERMINAR

LAS FASES MINERALES DEL CLÍNKER Y SU INFLUENCIA EN REDUCIR LOS DAÑOS AL MEDIO AMBIENTE

METHOD TO DETERMINE THE MINERAL PHASES OF THE CLINKER AND HIS INFLUENCE IN REDUCING THE DAMAGES TO THE ENVIRONMENT

MSc. Carlos Alberto Alvarez Bravo¹

E-mail: calvarez@ucf.edu.cu

Dr. C. Manuel E. Cortés Cortés¹

E-mail: mcortes@ucf.edu.cu

Ing. Mario Moreira Quiñones¹

E-mail: mmoreira@cementoscfg.com

¹ Universidad de Cienfuegos. Cuba.

Cita sugerida (APA, sexta edición)

Alvarez Bravo, C. A., Cortés Cortés, M. E., & Moreira Quiñones, M. (2017). Método para determinar las fases minerales del clínker y su influencia en reducir los daños al medio ambiente. *Universidad y Sociedad*, 9(5), 293-300. Recuperado de <http://rus.ucf.edu.cu/index.php/rus>

RESUMEN

El cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker en la producción de cemento es un tema interesante y de gran utilidad en los momentos actuales, el objetivo fundamental de la siguiente investigación es reformular las Ecuaciones de Bogue para calcular el porcentaje de las fases minerales del clínker en la producción de cemento de la Empresa Mixta "Cementos Cienfuegos S.A" (CCSA) ubicada en la provincia de Cienfuegos, y con ello influir en la reducción de los daños al Medio Ambiente derivados del proceso de fabricación de dicho producto. El cálculo se realiza a partir del conocimiento de la composición de los principales óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃) en el clínker, pero el interés de los especialistas es realizar el mismo antes de la obtención del clínker y a partir de los porcentajes de los óxidos en la materia prima para tomar las decisiones en el proceso de producción del mismo, garantizando la calidad del producto y una disminución en las pérdidas por producciones de baja calidad y en los daños al Medio Ambiente, de ahí la necesidad de estimar los modelos de la relación entre los porcentajes de cada óxido en la materia prima y en el clínker. Sobre la base de estas relaciones se modifican las ecuaciones de Bogue para obtener los porcentajes de las fases minerales del clínker en función de los porcentajes de los principales óxidos en la materia prima, antes de la producción del mismo. Los modelos estimados mediante el análisis de regresión lineal simple, de gran utilidad en el control de la calidad del clínker, se corroboran en cuanto a su validez estadística, estabilidad y precisión, influyendo en la reducción de los daños al medio ambiente derivados del proceso de fabricación de dicho producto.

Palabras clave: Clinker, cálculo de las fases minerales del clínker, Ecuaciones de Bogue, Regresión lineal.

ABSTRACT

The calculation of the percentages of the mineral phases of the clinker in the production of cement is an interesting and great-benefit theme in the present-day moments, the fundamental objective of the following investigation is rephrasing Bogue's Equations to calculate the percentage of the mineral phases of the clinker in the production of cement of the Mixed Enterprise Cementos Cienfuegos S.A (CCSA) located in the province of Cienfuegos, and with it influencing the reduction of the damages to the Environment derived of the manufacturing process of the aforementioned product. Calculation comes true from the knowledge of the composition of the main oxides (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃) in the clinker, but the interest of the specialists is realizing the same before the obtaining of the clinker and from the percentages of the oxides in the raw material to take the decisions in the process of production of the same, guaranteeing the quality of the product and a decrease in the losses for low-quality productions and in the damages to the Environment, from there the need to value the models of the relation between the percentages of each Oxide in the raw material and in the clinker. On the basis of these relations Bogue's equations to obtain the percentages of the mineral phases of the clinker in terms of the percentages of the main oxides in the raw material get modified, before the production of the same. The models estimated by simple linear regression analysis, which are very useful in clinker quality control, are corroborated in terms of their statistical validity, stability and precision, influencing the reduction of damages to the environment derived from the process of Manufacture of said product.

Keywords: Clinker, Calculation of clinker mineral phases, Bogue's equations, Linear Regression.

INTRODUCCIÓN

Según Tobón (2006), “*el cemento Portland es un producto finamente molido, altamente reactivo y compuesto de clínker, yeso y algunos materiales de adición*”. Para la producción de cemento se necesita que ocurran una serie de procesos físico-químicos que dan origen a un producto intermedio extraordinariamente valioso llamado clínker que representa las combinaciones estequiométricas de los óxidos fundamentales de las materias primas, a este proceso se le denomina proceso de clinkerización, proceso que solo tiene lugar en determinadas condiciones que están creadas previamente en el horno a temperaturas cercanas a los 1450 Co.

Generalmente, las materias primas (piedra calcárea y materiales arcillosos) para la producción de cemento proceden de recursos no renovables y su extracción tiene un notable impacto ambiental, como suele suceder con todas las extracciones de minerales. En lo referente al proceso industrial, la obtención del clínker es la parte más importante en la fabricación de cemento e implica un elevado consumo de energía y, posteriormente, emisiones importantes de gases y polvo al molerlo.

La eficiencia del proceso de clinkerización, (calidad del clínker), a la salida del horno, depende de la temperatura del horno, el tiempo de residencia de la harina (materias primas homogeneizadas) en el horno y los parámetros de calidad de la harina, o sea, la granulometría y la correcta composición de los óxidos: CaO; Fe₂O₃; SiO₂, Al₂O₃ y SO₃ (Tobón, 2006).

Las desviaciones en los parámetros de calidad de la harina que entra al horno (considerando la granulometría constante) implican variaciones en el proceso de cocción y por tanto variaciones de la eficiencia del proceso de clinkerización en cuanto a lo que se refiere a las principales fases “minerales” constituyentes esenciales del clínker. Las principales fases en el clínker son: alita (C3S), belita (C2S), celita (C3A) y ferrita (C4AF), además, pueden estar presentes cristales de cal libre, periclusa y sulfatos alcalinos, entre otros (Tobón, 2006). Las proporciones, la cristalinidad y la textura de estas fases minerales en el clínker controlan propiedades tan importantes en el cemento como: fraguado, calor de hidratación, reactividad y desarrollo de resistencias (Holderbank, 1975; Glasser, 1998). De ahí la importancia de cuantificarlas con precisión para así evitar que el producto tenga que ser producido reiteradamente y con ello impedir la extracción de recursos no renovables, un elevado consumo de energía y emisiones de gases contaminantes nuevamente, todo lo cual es perjudicial al Medio Ambiente.

R. H. Bogue desarrolló un proceso de cálculo según el cual, a partir del análisis químico, se puede calcular el contenido en minerales del clínker (en porcentaje), sobre todo, de alita (C3S), belita (C2S), celita (C3A) y ferrita (C4AF). A las ecuaciones encontradas por Bogue se les conoce en la actualidad como las “Ecuaciones de Bogue” (Duda, 1997). Estas ecuaciones fueron planteadas así:

$$C3S=4.071C_3O-(7.6Si_2O_2+6.718Al_2O_3+1.43Fe_2O_3+2.852SO_3) \quad (1)$$

$$C2S=2.867Si_2O_2-0.7544C_3S \quad (2)$$

$$C3A=2.65Al_2O_3-1.692Fe_2O_3 \quad (3)$$

$$C4AF=3.043Fe_2O_3 \quad (4)$$

El cálculo del contenido en minerales del clínker mediante las Ecuaciones de Bogue se realiza a partir del conocimiento de la composición de los principales óxidos (CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃) en el clínker, por tanto si se tiene en cuenta que el horno instalado es de 220 ton/h de clínker (con una significativa inercia) es de interés para los especialistas de Cementos Cienfuegos realizar el cálculo antes de la obtención del clínker y de ahí la necesidad de predecir los porcentajes de los óxidos en el clínker, lo cual se realiza a partir de encontrar como depende el porcentaje de cada uno de los óxidos en el clínker del porcentaje de estos óxidos en la harina, para de esta forma poder hacer correcciones en los gráficos de control del proceso y así evitar elevadas pérdidas económicas por productos fuera de especificaciones de calidad, consumo de energía innecesario y emisiones atmosféricas (Información aportada por los especialistas de la empresa).

DESARROLLO

Para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker se han desarrollado métodos tales como la Difracción de Rayos-X (C1365-98, 1998), químico-Cálculo Potencial de Bogue (Clark, 2002) y microscopía óptica (Holderbank, 1975; Calderón, 1977; Fundal, 1979; Camara, 1988; Rodríguez, 1991; Arenas, 1997; Campbell, 1999; Tobón, 2001). Este último, se realiza mediante conteo manual de puntos (C1356M-96, 1996) o análisis digital de Imágenes (García-Márquez, 2003; Tobón, 2006).

En Cuba, a partir de una entrevista realizada a los especialistas de la empresa CCSA, se conoció que el método clásico de cuantificar los porcentajes de los minerales del clínker es usando las ecuaciones propuestas por Bogue hace cerca de un siglo, conocidas como Cálculo Potencial de Bogue (C150-94, 1994). Este método es también el más usado en el mundo (Tobón, 2006). El cálculo se realiza a partir del conocimiento de los porcentajes de los

principales óxidos que están presentes en el clínker. En su formulación estas ecuaciones asumen materias primas con pureza y reacción entre ellas del 100%, lo cual no es cierto para la mayoría de las cementeras, donde se tienen diferentes combinaciones de materias primas y procesos de clinkerización no totalmente controlados. Además, el error se incrementa por la formación de compuestos menores y por la presencia de soluciones sólidas entre los componentes principales y menores (Lawrence, 1998).

Taylor (1997); Glasser (1998); y Lawrence (1998), muestran como algunos investigadores han concluido que los cálculos con las ecuaciones de Bogue generalmente subestiman el contenido de alita y sobreestiman el de belita y celita hasta en un 10%, agregando que el conteo de puntos mediante microscopía óptica puede producir un resultado más preciso para estas fases.

Autores como Crumbie (2006), identifican como una dificultad en el método óptico la cuantificación de los aluminatos (celitas) y ferroaluminatos (ferritas) presentes en la fase intersticial debido principalmente al tamaño tan pequeño de los cristales, los cuales pueden llegar incluso a ser amorfos. Ellos proponen para subsanar esta dificultad el empleo de Difracción de Rayos X Cuantitativa (QXRD) la cual puede ser difícil porque este es un material multifases y varios picos se superponen, sin embargo, ellos plantean que con los desarrollos del método de Rietveld se pueden minimizar o eliminar estos errores.

Aceptando que esta dificultad existe, es importante resaltar que una ventaja comparativa que tiene la microscopía óptica sobre estas otras técnicas es que además de cuantificar las fases permite ver las texturas y las alteraciones en los cristales como son: el tamaño de los cristales, distribución de las fases dentro de la muestra, clúster, retrogradaciones, zonaciones, maclas, etc. (Fundal, 1979; Glasser, 1998; Campbell, 1999), y ahora con el desarrollo de sistemas de análisis digital de imágenes (ADI) esto se puede hacer en muy corto tiempo (García-Márquez, 2003).

No obstante, a lo planteado por Taylor (1997); Glasser (1998); y Lawrence (1998), la práctica ha demostrado que en la fábrica de cemento de Cienfuegos Cementos Cienfuegos S.A los cálculos con las ecuaciones de Bogue para cuantificar los porcentajes de los minerales del clínker brindan resultados suficientemente buenos.

En el mundo, se han realizado variaciones a las ecuaciones de Bogue ya que cada cementera tiene materias primas y procesos de producción con características propias. Es por esto que autores como Marciano (1983); Taylor (1989); y Clark (2002) han propuesto modificaciones a dichas ecuaciones a partir de las composiciones

químicas y mineralógicas para la dosificación y corrección de la pasta, pero ninguna de éstas ha recibido una aceptación general (Tobón, 2006) mostrando que el problema es propio de cada planta.

Todas estas modificaciones han estado en función de la modificación de los coeficientes de las ecuaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker, pero ninguna de ellas considera estas modificaciones a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina.

En Colombia ya se conoce la existencia de una modificación de estas ecuaciones en una industria cementera con gran aceptación. Pero al igual que las anteriores esta modificación se realizó a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en el clínker.

Reformulación de las ecuaciones de Bogue

Para la reformulación de las Ecuaciones de Bogue se elaboró un método organizado metodológicamente en dos etapas básicas:

1. Recopilación de la información y preparación de los datos.
2. Establecimiento de los modelos matemáticos para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Cada una de las etapas consta de un conjunto de pasos. La siguiente figura muestra las etapas con sus correspondientes pasos.

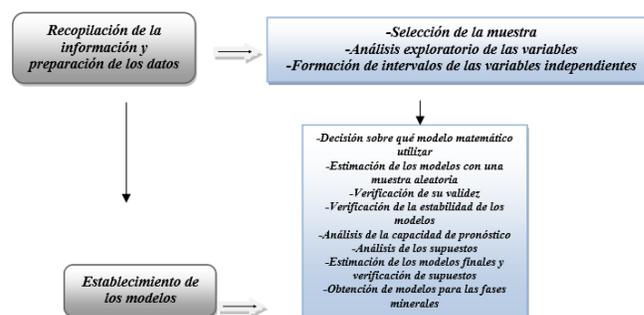


Figura 1. Etapas y pasos del método para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker.

Fuente: Elaboración propia.

El hecho de que el método conste de las etapas mencionadas anteriormente se debe a lo siguiente:

Si se conoce que el porcentaje de cada óxido en el clínker depende del porcentaje del mismo óxido en la harina, determinando estas dependencias podría predecirse el porcentaje de cada una de las fases minerales del clínker

a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina, por tanto se deben determinar las relaciones funcionales existentes entre los porcentajes de los óxidos en el clínker y en la harina.

Sea

$$CaO = f(CaO_H) \quad (5)$$

La relación funcional entre el óxido de calcio en el clínker y el óxido de calcio en la harina, donde:

CaO es el óxido de calcio en el clínker y CaO_H es el óxido de calcio en la harina,

$$SiO_2 = f(SiO_{2H}) \quad (6)$$

la relación funcional entre el dióxido de sílice en el clínker y el dióxido de sílice en la harina, donde:

SiO_2 es el dióxido de sílice en el clínker y SiO_{2H} es el dióxido de sílice en la harina,

$$Al_2O_3 = f(Al_2O_{3H}) \quad (7)$$

la relación funcional entre el óxido de aluminio en el clínker y el óxido de aluminio en la harina, donde:

Al_2O_3 es el óxido de aluminio en el clínker y Al_2O_{3H} es el óxido de aluminio en la harina,

$$Fe_2O_3 = f(Fe_2O_{3H}) \quad (8)$$

la relación funcional entre el óxido de hierro en el clínker y el óxido de hierro en la harina, donde:

Fe_2O_3 es el óxido de hierro en el clínker y Fe_2O_{3H} es el óxido de hierro en la harina y

$$SO_3 = f(O_{3H}) \quad (9)$$

la relación funcional entre el trióxido de azufre en el clínker y el trióxido de azufre en la harina, donde:

SO_3 es el trióxido de azufre en el clínker y SO_{3H} es el trióxido de azufre en la harina, si sustituimos (5), (6), (7), (8) y (9) en (1), (2), (3), (4) y (5), obtenemos:

$$C3S = 4.071f(C_aOH) - \left(7.6f(S_iO_2H) + 6.718f(Al_2O_3H) + 1.43f(Fe_2O_3H) + 2.852f(SO_3H) \right) \quad (10)$$

$$C2S = 2.867f(S_iO_2H) - 0.7544C_3S \quad (11)$$

$$C3A = 2.65f(Al_2O_3H) - 1.692f(Fe_2O_3H) \quad (12)$$

$$C4AF = 3.043f(Fe_2O_3H) \quad (13)$$

y con estas ecuaciones (10), (11), (12) y (13) puede predecirse el porcentaje de cada una de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina, pero para la obtención de las ecuaciones anteriores se debe recopilar información y preparar los datos relacionados con los porcentajes de los óxidos tanto en la harina como en el clínker y establecer los modelos (10), (11), (12) y (13) después de hallar las relaciones funcionales (5), (6), (7), (8) y (9).

Aplicación del método

Los resultados de la aplicación del método se presentan a continuación sobre la base de los resultados obtenidos a partir de la ejecución de cada uno de los pasos de cada etapa.

Resultados de la primera etapa

En la investigación se trabaja con toda la información generada en el período de enero de 2013 a abril de 2013 el cual se considera representativo del proceso productivo y de la calidad de los materiales que se utilizan de acuerdo con lo planteado por los especialistas de la industria. Los datos se corresponden con los resultados de los análisis químicos que se realizan en la fábrica y están contenidos en una base de datos en formato .xls que contiene un total de 1117 observaciones de cada una de las variables mencionadas con anterioridad.

Como resultado del análisis exploratorio de las variables los estadísticos descriptivos (media, desviación típica, mínimo y máximo) y los intervalos de confianza para la media de las variables que se utilizan en el estudio se contrastan con los requerimientos técnicos de estas variables en la producción del clínker observándose que los intervalos de confianza para la media de todas las variables son un subconjunto del intervalo que garantiza los requisitos de calidad del cliente y además se aprecia que el valor típico de cada una de las variables de acuerdo con los requisitos del cliente no está incluido en el intervalo de confianza de su variable correspondiente.

A partir de los gráficos de tallos y hojas y los diagramas de cajas de las variables que se utilizan en el estudio, se excluyen de los análisis para obtener los modelos dados por las ecuaciones (5), (6), (7), (8) y (9) los valores atípicos encontrados para cada una de las variables, eliminándose 24 observaciones de la variable SiO_{2H} , 43 de la variable Al_2O_{3H} , 10 de la variable CaO_H , 8 de la variable SO_{3H} , 41 de la variable SiO_2 , 30 de la variable Al_2O_3 , 9 de la variable Fe_2O_3 , 38 de la variable CaO y 37 de la variable SO_3 . La observación de los gráficos de tallos y hojas permite además sospechar una posible normalidad de las variables en estudio.

En el estudio de las correlaciones bivariadas de Pearson y los diagramas de dispersión entre las variables correspondientes de las variables que se utilizan en el estudio se puede apreciar que los coeficientes de correlación de Pearson entre las variables dependientes e independientes son estadísticamente significativos pero muy débiles, mientras que los gráficos de dispersión entre estas variables no muestran otras relaciones funcionales además de estas relaciones lineales, comportamiento que no favorece la obtención de modelos que permitan estimar con exactitud los porcentajes de los óxidos en el clínker a partir de los porcentajes de los óxidos en la harina, por tanto y en base al comportamiento de los óxidos en el clínker que muestran que cuando en la harina se producen incrementos pequeños, menores o iguales a 0.1% para la variable CaO_H , 0.02% para las variables SO_{3H} , Al_2O_{3H} y Fe_2O_{3H} y en el caso del SiO_{2H} inferiores o iguales a 0.05%, estos incrementos no inciden significativamente en los porcentajes de estos óxidos en el clínker, se procede a formar intervalos de amplitud menor o igual a 0.1 para la variable CaO_H , menor o igual a 0.02 para las variables SO_{3H} , Al_2O_{3H} y Fe_2O_{3H} y menor o igual a 0.05 para la variable SiO_{2H} y a tomar como valores para las variables independientes los puntos medios de cada uno de estos intervalos y como valores correspondientes de las variables dependientes los puntos medios de los intervalos correspondientes y así se formaron 22 intervalos para la variable CaO_H , 16 intervalos para las variables SiO_{2H} y SO_{3H} , 25 intervalos para la variable Al_2O_{3H} y 23 intervalos para la variable Fe_2O_{3H} y se crearon las variables:

MediaCaOCAT : representa la media del porcentaje de óxido de calcio en el clínker para cada intervalo de la variable CaO_H ,

MediaCaOHCAT: representa la media del porcentaje de óxido de calcio en la harina para cada intervalo de la variable $CaOH$,

MediaSiO₂CAT : representa la media del porcentaje de dióxido de silice en el clínker para cada intervalo de la variable SiO_{2H} ,

MediaSiO₂HCAT : representa la media del porcentaje de dióxido de silice en la harina SiO_{2H} para cada intervalo de la variable SiO_{2H} ,

MediaAl₂O₃CAT : representa la media del porcentaje de óxido de aluminio en el clínker para cada intervalo de la variable Al_2O_{3H} ,

MediaAl₂O₃HCAT : representa la media del porcentaje de óxido de aluminio en la harina para cada intervalo de la variable Al_2O_{3H} ,

MediaFe₂O₃CAT : representa la media del porcentaje de óxido de hierro en el clínker para cada intervalo de la variable Fe_2O_{3H} ,

MediaFe₂O₃HCAT : representa la media del porcentaje de óxido de hierro en la harina para cada intervalo de la variable Fe_2O_{3H} ,

MediaSO₃CAT : representa la media del trióxido de azufre en el clínker para cada intervalo de la variable SO_{3H}

MediaSO₃HCAT : representa la media del porcentaje de trióxido de azufre en la harina para cada intervalo de la variable SO_{3H} .

Resultados de la segunda etapa

Dado que en el problema tratado no se puede obtener un ajuste exacto a todos los puntos ya que existen valores de las variables independientes para los cuales se tienen más de un valor de las variables dependientes se decide realizar un análisis de regresión, más específicamente un análisis de regresión lineal simple para estimar los modelos:

$$CaO_i = \beta_{11} + \beta_{21}CaOH_i + \varepsilon_i \quad (14)$$

$$SiO_{2i} = \beta_{11} + \beta_{21}SiO_{2H}_i + \varepsilon_i \quad (15)$$

$$SO_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}SO_{3H}_i + \varepsilon_i \quad (16)$$

$$Al_2O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Al_2O_{3H}_i + \varepsilon_i \quad (17)$$

$$Fe_2O_{3i} = \beta_{11} + \beta_{21}Fe_2O_{3H}_i + \varepsilon_i \quad (18)$$

La estimación de los modelos (14), (15), (16), (17) y (18) con una muestra aleatoria del 50% de los datos, y con las variables *MediaCaOCAT*, *MediaCaOHCAT*

MediaSiO₂CAT, *MediaSiO₂HCAT*, *MediaAl₂O₃CAT*,

$MediaAl_2O_3HCAT$, $MediaFe_2O_3CAT$,
 $MediaFe_2O_3HCAT$, $MediaSO_3CAT$ y

$MediaSO_3HCAT$ obtenidas por los intervalos formados para cada variable, arrojó como resultado la obtención de los modelos dados por las ecuaciones siguientes:

$$CaO = 60.812 + 0.117CaOH \quad (19)$$

$$SiO_2 = 18.478 + 0.194SiO_2H \quad (20)$$

$$SO_3 = 1.460 + 0.510SO_3H \quad (21)$$

$$Al_2O_3 = 2.236 + 0.884Al_2O_3H \quad (22)$$

$$Fe_2O_3 = 1.221 + 1.044Fe_2O_3H \quad (23)$$

A los modelos (19), (20), (21), (22) y (23) se le comprueba la validez con la prueba T de Student, la cual muestra resultados satisfactorios, ya que se puede constatar que la significación del estadígrafo es menor en todos los casos que el nivel de significación $\alpha = 0.05$ y por tanto se concluye que todos los modelos son válidos.

Con el 50% de los datos no seleccionados para la obtención de los modelos (19), (20), (21), (22) y (23) se obtienen los modelos:

$$CaO = 61.171 + 0.108CaOH \quad (24)$$

$$SiO_2 = 19.247 + 0.138SiO_2H \quad (25)$$

$$SO_3 = 1.430 + 0.569SO_3H \quad (26)$$

$$Al_2O_3 = 1.920 + 0.988Al_2O_3H \quad (27)$$

$$Fe_2O_3 = 1.593 + 0.874Fe_2O_3H \quad (28)$$

y se compara el parámetro correspondiente a la variable independiente en dichos modelos contra el valor del parámetro obtenido en los primeros modelos estimados (19), (20), (21), (22) y (23) utilizando la prueba T de Student la cual muestra como resultado que los modelos no cambian significativamente con el cambio de la muestra, es decir son estables en la población en estudio.

Para verificar la capacidad de pronóstico de los modelos (19), (20), (21), (22) y (23) se aplica la prueba T de Student en 2 poblaciones mediante un diseño de muestras pareadas, donde una población está constituida por los valores de la variable dependiente en los datos no utilizados en la estimación de los modelos y la segunda población está dada por los pronósticos de estos datos realizados a partir de los modelos estimados, la hipótesis nula en esta prueba es que las medias en ambas poblaciones son iguales lo que se reduce a verificar la hipótesis nula de que la diferencia de las medias en ambas poblaciones es cero o lo que es lo mismo, que la media de los errores es cero. Esta prueba se aplica para cada

uno de los modelos y muestra como resultado que los modelos tienen una buena capacidad de pronóstico, por tanto se puede concluir que todos los modelos estimados pronostican adecuadamente, además en todos los casos se puede apreciar que los intervalos de confianza para la media de los pronósticos de cada uno de los modelos son un subconjunto de los intervalos que garantizan los requisitos del cliente.

El análisis de los supuestos de cada uno de los modelos (19), (20), (21), (22) y (23) también muestra resultados satisfactorios.

Una vez realizado el análisis de los supuestos de los modelos dados por las ecuaciones (19), (20), (21), (22) y (23) se obtienen los modelos:

$$CaO = 61.642 + 0.097CaOH \quad (29)$$

$$SiO_2 = 18.791 + 0.171SiO_2H \quad (30)$$

$$SO_3 = 1.444 + 0.541SO_3H \quad (31)$$

$$Al_2O_3 = 2.162 + 0.908Al_2O_3H \quad (32)$$

$$Fe_2O_3 = 1.303 + 1.007Fe_2O_3H \quad (33)$$

con el 100% de los datos. Estos modelos (29), (30), (31), (32) y (33) representan las relaciones funcionales (5), (6), (7), (8) y (9). A estos modelos también se les realiza un análisis de los supuestos, obteniéndose en todos los casos resultados satisfactorios.

A partir de la sustitución de los modelos (29), (30), (31), (32) y (33) en las ecuaciones (1), (2), (3) y (4) se obtienen los modelos:

$$C3S = 87.627088 + 0.394887C_3OH - \left(1.2996SiO_2H + 6.099944Al_2O_3H + 1.44001Fe_2O_3H + 1.542932SO_3H \right) \quad (34)$$

$$C2S = 53.873797 + 0.490257SiO_2H - 0.7544C_3S \quad (35)$$

$$C3A = 3.524624 + 2.4062Al_2O_3H - 1.703844Fe_2O_3H \quad (36)$$

$$C4AF = 3.965029 + 3.064301Fe_2O_3H \quad (37)$$

los cuales representan las ecuaciones (10), (11), (12) y (13) y permiten calcular los porcentajes de las fases minerales del clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de los óxidos en la harina.

La validación de los modelos (34), (35), (36) y (37) se realiza mediante la verificación de la capacidad de pronóstico con una muestra adicional de 400 observaciones no empleadas en la estimación aplicando la prueba T de Student a los errores dados por la diferencia de los pronósticos de estos modelos con los valores reales de la variable dependiente. Esta prueba arrojó resultados satisfactorios.

El método estudiado permite reducir daños al medio ambiente puesto que en el proceso productivo se eliminan producciones por productos fuera de especificaciones dadas por los clientes.

En resumen, al aplicar el método matemático para el cálculo de las fases minerales del clínker se logra la obtención de cinco modelos que permiten predecir los porcentajes de los principales óxidos en el clínker a partir del conocimiento de los porcentajes de estos óxidos en la harina, estos modelos son:

$$CaO = 61.642 + 0.097CaOH \quad (29)$$

$$SiO_2 = 18.791 + 0.171SiO_2H \quad (30)$$

$$SO_3 = 1.444 + 0.541SO_3H \quad (31)$$

$$Al_2O_3 = 2.162 + 0.908Al_2O_3H \quad (32)$$

$$Fe_2O_3 = 1.303 + 1.007Fe_2O_3H \quad (33)$$

y mediante la sustitución de estos modelos en las Ecuaciones de Bogue se obtiene un conjunto de ecuaciones que permiten predecir los porcentajes de las fases minerales del clínker también a partir del conocimiento de los porcentajes de los óxidos en la harina. Estas ecuaciones son:

$$C3S = 87.627088 + 0.394887C_2OH - \left(\frac{1.2996SiO_2H + 6.099944Al_2O_3H +}{+1.44001Fe_2O_3H + 1.542932SO_3H} \right) \quad (34)$$

$$C2S = 53.873797 + 0.490257SiO_2H - 0.7544C_3S \quad (35)$$

$$C3A = 3.524624 + 2.4062Al_2O_3H - 1.703844Fe_2O_3H \quad (36)$$

$$C4AF = 3.965029 + 3.064301Fe_2O_3H \quad (37)$$

CONCLUSIONES

Los métodos que se usan en la actualidad para la cuantificación de los porcentajes de las fases minerales del clínker no responden a las necesidades actuales de los especialistas de la Empresa Mixta Cementos Cienfuegos S.A. Lo más utilizado para la cuantificación de los mencionados porcentajes son las Ecuaciones de Bogue, las cuales usan para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales los porcentajes de los principales óxidos en el clínker y no en la harina, por tanto en esta investigación se establece un método matemático para el cálculo de los porcentajes de las fases minerales del clínker sustentado en cinco modelos, obtenidos mediante la regresión lineal simple y verificados estadísticamente, que permiten realizar dichos cálculos a partir del conocimiento de los porcentajes de los principales óxidos en la harina. El método se valida comparando los resultados de la aplicación del mismo con los resultados obtenidos por la empresa por análisis químico e influye en la reducción de

los daños al medio ambiente derivados del proceso de fabricación del cemento debido a que se elimina la necesidad de realizar nuevas producciones por productos fuera de especificaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Arenas, N. (1997). Observación microscópica cualitativa del clínker del cemento Portland. En ASOCCEM, *Análisis químico instrumental en la industria del cemento*. Lima: Martegraf.
- Calderón, F. (1977). *Resumen de microscopía de clínker en Medellín*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Camara, J. R. (1988). Análise microscopica de clínker. Sao Paulo: *Boletín informativo de microscopía*.
- Campbell, D. (1999). *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clínker*. New York: Portland Cement Association.
- Clark, M. (2002). Bogue vs Chromy. *International cement review*, 65-66. recuperado de <https://es.scribd.com/document/315566964/Bogue-vs-Chromy>
- Crumbie, A., Wallenta, G., & Fullmann, T. (2006). Where is the iron? Clíner microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques. *Cem. and Conc. Res.*, 36, 1542-1547. Recuperado de <https://docslide.com.br/documents/where-is-the-iron-clinker-microanalysis-with-xrd-rietveld-optical-microscopypoint.html>
- Duda, W. (2007). *Manual tecnológico del Cemento*. Barcelona: Reverte.
- Fundal, E. (1979). *Microscopy of cement raw mix and clínker*. Copenhagen: Smidth Laboratories.
- García-Marquez, J. M. (2003). Automatic quantification of phases and mechanical characterization of materials base don Pórtland clínker modified with silica and alumina additions. *Journal of materials processing technology*, 143-144, 286-289. Recuperado de <https://dokumen.tips/documents/automatic-quantification-of-phases-and-mechanical-characterization-of-materials.html>
- Glasser, F. P. (2007). The burning of Portland cement. En P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. (195-240). Princeton: Springer.
- Holderbank, C. (1975). Química y mineralogía de las materias primas: Influencia de las propiedades de las materias primas en el proceso de fabricación del cemento. *Curso del Cemento Lección 2*. Bogotá.

- Lawrence, C. (1998). The constitution and specification of Portland cements. En P. Hewlett, & P. Hewlett (Ed.), *Leas's chemistry of cement and concrete* (págs. 131-193). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Marciano, E. (1983). Estudio comparativo entre dos resultados obtenidos microscópicamente e pelo metodo de bogue e suas implicacoes. Sao Paulo: Boletim informativo de microscopia Sao Paulo.
- Reyes, G. V. (2007). *Selección de tablas estadísticas*. La Habana: Felix Varela.
- Rodríguez, L. F. (1991). Análisis microscópico del clinker de cemento portland. *Boletín ICPC*. Medellín: nombre del lugar donde se imprimió.
- Taylor, H. F. (1989). Modification of the Bogue calculation. *Advances in Cement Research*, 2(6), 73-77. Recuperado de <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/abs/10.1680/adcr.1989.2.6.73>
- Taylor, H. F. (2007). *Cement chemistry*. London: Thomas Telford.
- Tobón, J. I., & López, F. (2001). Caracterización petrográfica de algunos clinker Colombianos. *VIII Congreso Colombiano de Geología*.
- Tobón, J. I., & López, F. (2006). Replanteamiento de las ecuaciones de bogue en el cálculo mineralógico del clinker para una cementera colombiana. *Dyna*, 74(153), 53-60. Recuperado de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/941/11632>