

Irina Ibáñez Mauri

**Optimització de la fusió de perles en una indústria cimentera mitjançant
la posada en funcionament de la nova perladora Katanax X300**

TREBALL DE FI DE GRAU

**dirigit per l'enginyera química Llanos Picazo Sánchez
i tutoritzat pel Dr. Joan Igual Ripollès**

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Alcanar

2017

AGRAÏMENTS

En primer lloc, agrair a la tutora professional del treball, la Sra. Llanos Picazo Sánchez cap de departament de qualitat de l'empresa CEMEX España Operaciones S.L.U, per la seva dedicació, paciència, assessorament i atenció continua que m'ha mostrat durant aquests mesos de treball. També agrair a l'empresa CEMEX d'Alcanar en general per prestar-me les seves instal·lacions i els equips necessaris per tal de realitzar l'experimentació del treball, especialment a Jesús Pedroche Prades.

En particular, agrair també al meu tutor acadèmic, el Sr. Joan Igual Ripollès, per la seva constant dedicació i preocupació.

Arribat aquest punt, és quan t'adones del camí que has recorregut per arribar fins aquí. T'emportes grans amistats i records que de ben segur que mai s'esborraran, però també recordes els moments durs en els quals, sense la gent que t'estima, segurament haguessis abandonat. Per això, no voldria acabar sense donar les gràcies als meus pares, Secundino i Sandra, per haver-me donat la oportunitat de viure aquesta experiència i creure en mi quan ni tan sols jo ho feia, així com també al meu germà, a la meva parella, familiars i amics, pel recolzament incondicional.

A tots vosaltres, gràcies per estar aquí, sense vosaltres no ho hagués aconseguit.

ABSTRACT

The present study aims to develop the optimal use of the fusion of samples in a cement plant with a fluxer in order to improve the accuracy of analysis results by X-Ray Florescence compared to the currently performed with pressed powders.

So as to carry out the experiment, different samples have been used to optimize all parameters of a fluxer: time, temperature, amount and flux-to-sample ratio, agitation angle and speed.

Several relationships have been done by X-Ray Florescence in order to optimize the control of the cement process. Time and temperature of analysis have been proposed to set using beads fusion in the control process of cement production.

ÍNDIX

1. Introducció	6
2. Objectiu	8
3. Tipus i composició del ciment. Ciment Portland	9
3.1. Composició del ciment	9
3.1.1. Clíinker de ciment.....	10
3.1.2. Addicions	10
3.1.2.1. Inerts	10
3.1.2.2. Hidràuliques.....	11
3.1.2.3. Actives.....	11
3.1.3. Sulfat de calci	13
3.2. Tipus de ciment	13
4. Procés de fabricació del ciment	15
4.1. Preparació de les matèries primeres	16
4.2. Molta de la farina de cru	16
4.3. Cocció en el forn rotatori	17
4.4. Molta de ciment	17
5. Mòduls del ciment	18
5.1. Mòdul estàndard de calç (CS)	18
5.2. Mòdul de silicats (MS)	19
5.3. Mòdul de fundent, d'alúmina o alumínic (MF)	19
6. Fluorescència de Raig X	20
7. Fases cristal·lines i fases amorfes	22
7.1. Procés de fusió	22
7.1.1. Oxidació inicial de la mostra.....	23
7.1.2. Fusió del fundent	23
7.1.3. Dissolució de la mostra en el fundent.....	23
7.1.4. Bolcat	23
7.1.5. Refredament natural de la perla	24
7.1.6. Refredament forçat de la perla.....	24
7.2. Procés de vitrificació	24
7.3. Avantatges de la fusió de perles en front de les pastilles premsades	24
8. Resultats experimentals	26
8.1. Reactius	26
8.2. Preparació de la mostra	28
8.2.1. Residus a 90 micres i a 200 micres de les mostres.....	28
8.2.2. Temps de molta del clíinker	29
8.2.3. Elecció del fundent.....	32
8.3. Optimització del programa de la perladora X-300	34
8.3.1. Programa de farina de cru i de clíinker	35

8.3.2. Prova del programa enviat per Spex.....	38
8.4. Calibrat.....	40
8.4.1. Calibrat de la farina de cru.....	40
8.4.2. Calibrat del clínker	43
9. Discussió dels resultats.....	48
9.1. <u>Calibrat de la farina de cru</u>	48
9.2. <u>Calibrat del clínker</u>	49
10. Conclusions	50
11. Bibliografia	51
12. Annexos.....	52

1. Introducció

La gran importància del ciment en els nostres dies queda constatada pel fet de ser un dels materials que més s'utilitza arreu del món segons Cementos Inka¹. La seva producció ha anat augmentant amb els anys fins a produir 4.200 milions de tones l'any 2016. En la Figura 1.1 es pot observar aquest augment de producció durant els últims anys^{2, 3, 4}.

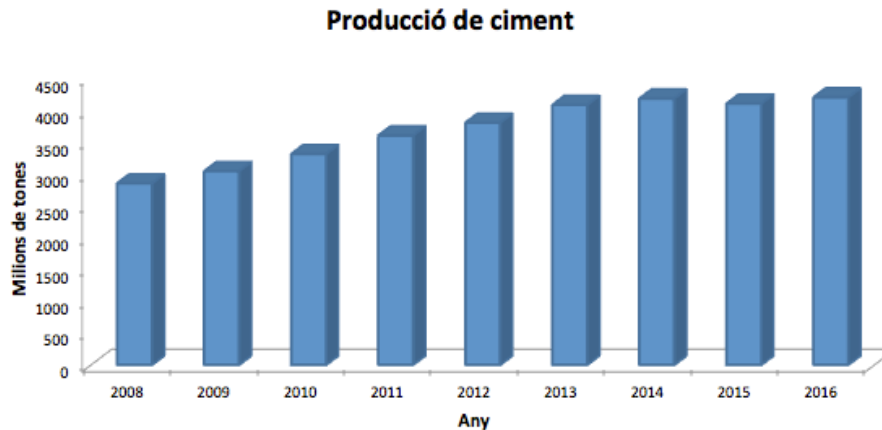


Figura 1.1. Producció mundial anual de ciment

Cemex Alcanar és una de les fàbriques més importants de ciment situades a Espanya, amb una capacitat anual de quasi dos milions de tones de ciment. A més, l'empresa també disposa de canteres d'on extrau les matèries primeres (calcària i argila) i d'un port que es destina tant per a la exportació de ciment i clíinker com per a la importació de matèries primeres com ara el silicat de ferro i el coc de petroli, ambdues matèries primeres importants en la fabricació del ciment.

Avui en dia, el control de qualitat del procés de fabricació de ciment de la planta cementera d'Alcanar està basat en l'anàlisi per fluorescència de raig X i per difracció de raig X. La preparació de mostres consisteix en la utilització de pastilles premsades que s'analitzen per mitjà d'un equip de fluorescència de raig X i d'un difractòmetre de raig X, d'ara endavant anomenats com a FRX i DRX respectivament. El laboratori de l'empresa disposa de molins d'anells i d'una premsa hidràulica que permeten obtenir la pastilla de mostra i d'un equip de FRX i un DRX que permeten analitzar les mostres necessàries per poder dur a terme el control del procés de producció: analitza des de les mostres de calcària que s'extrauen de la cantera fins al ciment (producte final) passant per la barreja de matèries primeres i el clíinker.

L'anàlisi d'aquestes mostres proporciona informació quantitativa dels diferents components que formen la mostra (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , entre altres) i permet fer les correccions necessàries per tal de que el producte final tingui la qualitat desitjada.

En aquest treball, es pretén canviar la preparació de la mostra mitjançant la utilització de perles amb l'objectiu de millorar la precisió dels resultats d'aquest mètode utilitzat, per tal d'obtenir uns resultats més fiables a l'hora de fer les correccions adients.

Es busca substituir el mètode de les pastilles premsades per un mètode de fusió de les mostres (obtenció de perles), amb l'objectiu d'eliminar l'efecte matriu i l'efecte mineralògic que ocasionen les pastilles premsades, i posteriorment analitzar les perles obtingudes per FRX.

2. Objectiu

L'objectiu principal d'aquest treball de fi de grau és la optimització de l'ús de la fusió de mostres (cru, clínker i ciment) en una planta cementera mitjançant una perladora, a tal fi de millorar la precisió dels resultats de l'anàlisi per fluorescència de raig X en el control del procés de fabricació de ciment, respecte als que es realitzen actualment amb pastilles premsades.

Per tal de dur a terme aquest estudi es disposa d'una perladora Katanax® X-300 i d'un equip de fluorescència de raig X (Axios de PANalytical), el qual permetrà, posteriorment, l'anàlisi de les perles elaborades.

3. Tipus i composició del ciment. Ciment Portland^{5,6}

El ciment és un conglomerat hidràulic, és a dir, un material inorgànic finament mòlt que, quan s'amassa amb aigua, forma una pasta que farga i endureix per mitjà de reaccions i processos d'hidratació i que, un cop endurit, conserva la seva resistència i estabilitat inclús sota l'aigua. És una substància adhesiva, natural o artificial, amb la qual es poden formar masses plàstiques, que són capaces d'unir entre si a fragments o masses de materials sòlids amb una distribució granulomètrica determinada, que generalment rep el nom d'agregat, formant un conjunt totalment compacte.

Els ciments inorgànics més importants són aquells productes que tenen com a constituents principals compostos de calci. Aquests ciments tenen la propietat que al mesclar-se amb aigua formen masses plàstiques que, a mesura que passa el temps, van augmentant la resistència a la compressió i tornant-se rígides, és a dir, endureixen i cohesionen. Aquest enduriment de la massa plàstica es duu a terme mitjançant una reacció química amb els components de l'aigua (hidròlisis) i per absorció de l'aigua, formant-se compostos hidratats (hidratació).

Els ciments hidràulics són aquells en els quals la massa plàstica augmenta la seva resistència tant a l'aire com sota l'aigua.

L'enduriment hidràulic es deu principalment a la hidratació dels silicats de calci que hi ha presents. Dins d'aquest grup de ciments trobem els ciments Portland que són els que generalment s'anomenen ciment degut al seu gran ús. En canvi, els ciments no hidràulics no poden ser usats sota l'aigua ja que els seus productes d'hidratació no són resistents a l'aigua i només endureixen a l'aire per combinació amb el CO₂.

3.1. Composició del ciment

El ciment està compost per diferents materials i són, en composició, estadísticament homogenis com a conseqüència dels processos de producció i manipulació de materials amb una qualitat assegurada. Majoritàriament estan compostos per clínker de ciment, però també contenen petites quantitats de diversos productes naturals, com les terres de diatomees, i artificials, com la escòria siderúrgica, cendres volants, etc.

3.1.1. Clíner de ciment

El clíner de ciment (Figura 3.1) és un material hidràulic que s'obté per sinterització d'una mescla fixada amb precisió de matèries primeres (farina de cru) contenint elements expressats en forma d'òxids (òxids de calci, òxid de silici, òxid d'alumini i òxid de ferro) i petites quantitats d'altres materials.

Aquest material ha d'estar constituït, al menys en tres terços de la seva massa, per silicats de calci, estant constituït la resta per fases del clíner, contenint alumini, ferro i altres compostos.



Figura 3. 1. Clíner de ciment

3.1.2. Addicions

Les addicions del ciment poden ser de tres tipus: inerts, hidràuliques o actives (naturals o artificials).

3.1.2.1. *Inerts*

Les addicions inerts no afecten a les propietats del ciment més enllà que per la mera dilució del clíner al que substitueixen.

Dins d'aquest grup s'inclou la calcària (Figura 3.2), que ha de complir els següents requisits segons la norma UNE-EN 197-1:2011 ⁶:

- El contingut de carbonat de calci, calculat a partir de l'òxid de calci, no ha de ser inferior al 75% en massa
- El contingut d'argila no ha de sobrepassar els 1,2g/100g.
- El contingut de carbonat orgànic total (TOC) ha de complir els següents requisits:

LL: no ha de sobrepassar el 0,2% en massa

L: no ha de sobrepassar el 0,5% en massa



Figura 3. 2. Pedra calcària

3.1.2.2. Hidràuliques

Les addicions hidràuliques són aquelles que tenen propietats hidràuliques per elles mateixes com les escòries granulades de forn alt, que s'obtenen per refredament ràpid d'una escòria fosa de composició adequada, obtinguda per la fusió del mineral de ferro en un forn alt i constituïda, al menys en dos terços de la seva massa, per escòria vítria.

En termes senzills, per a una escòria granulada, es pot dir que, a 28 dies 1Kg escòria substitueix aproximadament entre 1-1,5Kg clíncer.

3.1.2.3. Actives

Són aquelles que per elles mateixes no generen prestacions, però s'activen (formen components hidràulics) al reaccionar amb la portlandita (CaOH_2) formada per la hidratació del clíncer.

Les addicions actives es poden classificar en:

- Naturals, com ara la putzolana (Figura 3.3). Les putzolanes estan constituïdes essencialment per sílice reactiva (SiO_2) i òxid d'alumini (Al_2O_3). La resta està composta d'òxid de ferro (Fe_2O_3) i altres òxids.

Són materials d'origen volcànic o també poden provenir de roques sedimentaries amb composició química i mineralògica adequades. Es pot dir que 1Kg putzolana substitueix aproximadament entre 0,7-1,1Kg clíncer.



Figura 3.3. Putzolana natural

- Artificials, com ara les cendres volants y la fum de sílice.

Les cendres volants s'obtenen per precipitació electrostàtica o mecànica de partícules pulverulentes arrastrades per fluxos gasosos de forns alimentats amb carbó polvoritzat.

Aquestes cendres poden ser de naturalesa silícia o calcària. Les de naturalesa silícia tenen propietats putzolàniques i les de naturalesa calcària, a més, poden presentar propietats hidràuliques. Es pot dir que 1Kg cendres volants substitueix aproximadament entre 0,9-1,2Kg clíinker.

El fum de sílice s'origina per la reducció de quars d'alta puresa amb carbó en forns d'arc elèctric utilitzats per a la producció de silici i aliatges de ferro-silici.

Consisteix en partícules esfèriques molt fines que contenen al menys un 85% en massa de diòxid de silici amorf. Es pot dir que 1Kg fum de sílice substitueix aproximadament entre 3-4Kg clíinker.

L'activitat d'aquestes addicions actives va lligada al contingut de grups SiO_4^{-4} , tal com es pot observar en la Figura 3.4.

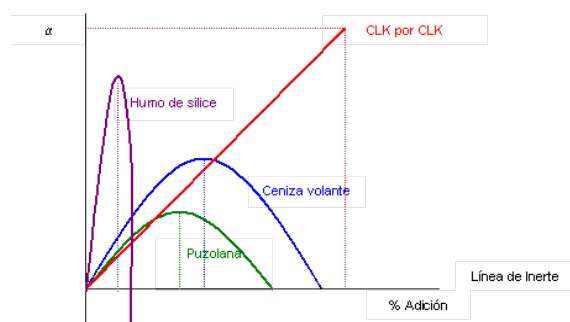


Figura 3. 4. Representació de l'activitat dels additius en funció del % d'addició

3.1.3. Sulfat de calci

El sulfat de calci (Figura 3.5) s'addiciona en petites quantitats als altres components del ciment durant la seva fabricació per tal de poder controlar el forjat.

Aquest sulfat de calci es pot afegir en forma de guix (sulfat de calci dihidratat), sulfat de calci hemihidrat, anhidrita o una mescla d'ells.



Figura 3. 5. Sulfat de calci

3.2. Tipus de ciment

Existeixen diferents tipus de ciment segons la norma UNE-EN 197-1:2011⁶ depenent de l'addició o addicions que continguin. A més, cada tipus de ciment es pot subdividir en dos grups depenent de la quantitat que continguin d'addicions: aquells que continguin una menor proporció d'addició s'anomenaran A mentre que els que continguin una proporció major d'aquesta addició s'anomenaran B.

Tots els ciments venen referenciats per les sigles CEM i seguits del tipus de ciment que són. En la Taula 3.1 es mostren els cinc tipus de ciments que es poden trobar.

Taula 3. 1. Tipus principals de ciment

Tipus de ciment	Denominació	Designació
I	Ciment Portland	CEM I
II	Ciment Portland amb addicions	CEM II
III	Ciment Portland amb escòries de forn alt	CEM III
IV	Ciment Putzolànic	CEM IV
V	Ciment compost	CEM V

Es de destacar també, en els ciments de tipus II, la nomenclatura que s'utilitza per indicar els diferents tipus d'addicions que es poden afegir al ciment. Aquesta nomenclatura es reflecteix en la Taula 3.2.

Taula 3. 2. Nomenclatura dels diferents tipus d'addicions

Denominació de l'addició	Designació	Denominació de l'addició	Designació
Escòria de forn alt	S	Cendra volant calcària	W
Fum de sílice	D	Esquist calcinat	T
Putzolana natural	P	Calcària L	L
Putzolana natural calcinada	Q	Calcària LL	LL
Cendra volant silícia	V	Cendra volant calcària	W

A partir de les dues taules anteriors, la normativa Europea defineix 27 tipus de ciments que es poden observar, tots ells, en l'annex 1.

4. Procés de fabricació del ciment

Els mètodes que poden ser utilitzats per fabricar el ciment són quatre:

- a) Procés per via humida
- b) Procés per via seca
- c) Procés per via semi-humida
- d) Procés per via semi-seca

Temps enrere, per fabricar ciment d'elevada qualitat, es preferia la via humida, donat que per homogeneïtzació de la pasta s'aconseguia la mescla íntima dels components de la farina de cru. Però, els avenços en les disciplines de la aerodinàmica i la pneumàtica han fet possible, per a la indústria del ciment, la homogeneïtzació pneumàtica de la farina crua seca. Amb això s'aconsegueix la mateixa homogeneïtat de la farina de cru que per via humida. Aquest fet, unit a la corresponent disminució en el consum de calor, ha creat una creixent preferència pel procés de fabricació de ciment per via seca.

El procés de fabricació del ciment per via seca (Figura 4.1) es divideix en varies etapes que es detallen a continuació.

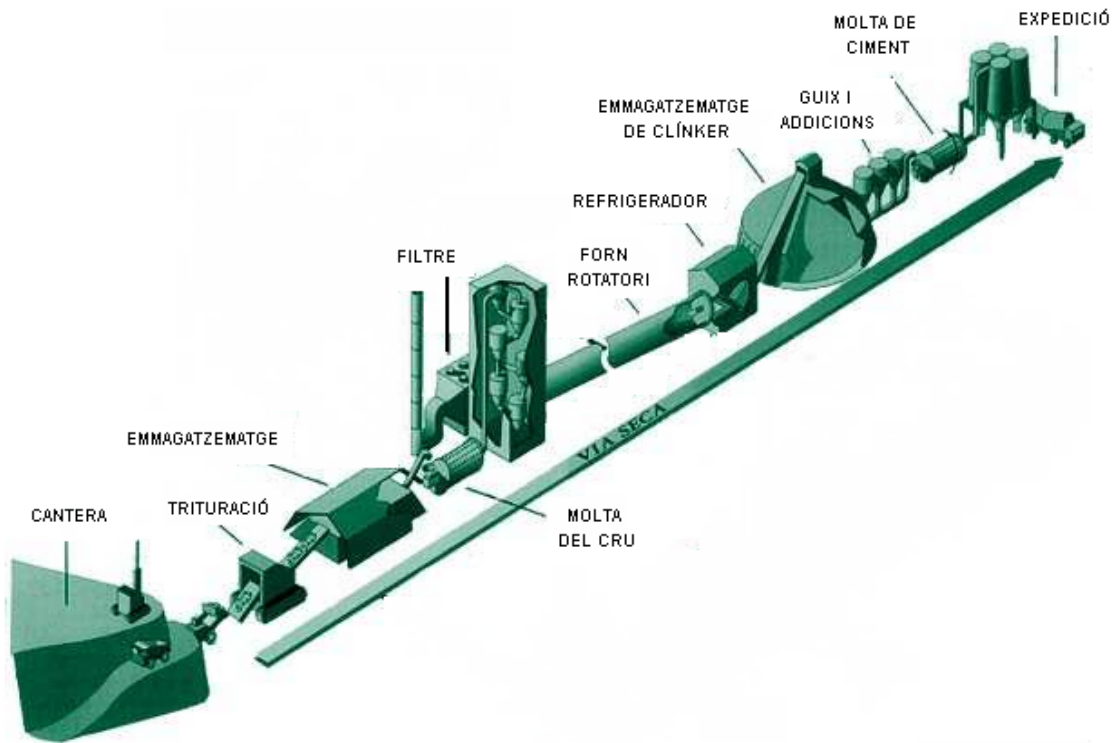


Figura 4. 1 Procés de fabricació del ciment per via seca

4.1. Preparació de les matèries primeres

Els components principals disponibles per a la fabricació del ciment són les calcàries (aportant CaO) i les argiles (aportant SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃) ⁷.

Els quatre òxids mencionats anteriorment són importants en la formació del clíinker, mentre que també hi ha altres components minoritaris que, depenent del tipus i de la quantitat, influeixen o poden influir de manera decisiva sobre el procés de fabricació (marxa del preescalfador, estabilitat del forn, procés de cocció, etc).

De les canteres de pedra s'extrau la calcària i l'argila per mitjà de voladura i detonació amb explosius, l'impacte del qual és mínim gràcies a la nova tecnologia emprada.

Un cop que les grans masses de pedra han estat fragmentades, es transporten a la planta en camions on han de patir un procés de preparació abans de ser sotmeses al procés de cocció.

La trituració és la primera etapa de la operació de reducció de la mida de les matèries primeres i té lloc en els trituradors de mandíbules que per efecte de la pressió són reduïdes a una mida màxima de 25mm.

Finalitzada la trituració de les matèries primeres, mitjançant cintes transportadores, es transporta el material al parc de prehomogeneïtzació el qual consta d'un sistema d'apilament que emmagatzema les matèries primeres en direcció radial per mitjà d'un moviment continu d'extrem a extrem, formant capes més o menys gruixudes. L'extracció es fa de manera longitudinal de forma que permet que les variacions de composició química es redueixin a llarg termini.

4.2. Molta de la farina de cru

Els components prèviament prehomogeneïtzats es sotmeten al procés de molta en molins de boles. Aquest procés consisteix en la reducció i assecat dels materials ja triturats a pols, el que s'anomena farina de cru, i el seu objectiu és augmentar la superfície específica del material per tal d'obtenir una reactivitat adequada en el procés de cocció.

Seguidament, la farina de cru obtinguda s'emmagatzema en sitges, les quals estan dotades d'un sistema d'homogeneïtzació pneumàtica.

4.3. Cocció en el forn rotatori

La farina de cru, obtinguda en l'etapa anterior, s'introdueix a través d'un intercanviador de calor compost per ciclons, en el qual el material, al baixar a contracorrent amb els gasos que surten del forn, es calenta fins a arribar a una temperatura de aproximadament 800°C a la entrada del mateix.

Un cop al forn, el material pateix una sèrie de reaccions a elevades temperatures (1500°C) per formar els components bàsics del clíner que seran els que li conferiran les seves propietats (silicats i aluminats càlcics). El clíner, a la sortida del forn, ha de patir un refredament ràpid per tal de que no es reverteixin les reaccions que s'acaben de produir. Aquest procés, es duu a terme mitjançant aire que es calenta i posteriorment s'utilitza en la combustió.

L'aportació calorífica del forn es realitza mitjançant la combustió al encenedor de combustibles, principalment coc de petroli. A més, també s'utilitzen, com a combustibles alternatius, la fracció resta de la brossa (Enerfuel), valoritzant així aquests combustibles i evitant els possibles danys al medi ambient que causa el seu abocament.

4.4. Molta de ciment

En aquesta última etapa, el clíner es mescla amb el regulador de forjat (sulfat de calci) així com amb les possibles addicions i s'introdueix en els molins de boles per tal de dur a terme la seva molta. Aquesta molta, es realitza pel xoc i fregament entre els cossos molturadors i les parets blindades del molí.

Amb aquest procés, es tracta d'aconseguir que el producte mòlt (ciment) compleixi unes determinades lleis relatives a la granulometria per a crear les millors condicions en els processos d'enduriment.

5. Mòduls del ciment

El càlcul de la composició de la farina de cru, que s'ha de sotmetre al procés de cocció, té com a objectiu determinar les proporcions en les quals s'han de mesclar les matèries primeres (naturals i artificials) de que es disposa per tal d'obtenir un clíinker amb una composició química i mineralògica desitjada.

La composició química, naturalesa i propietats, així com la proporció relativa dels diferents constituents mineralògics integrants del clíinker, condicionen en gran mesura el comportament tècnic del ciment i estan íntimament relacionats amb la composició de la farina de cru de partida i amb les condicions fisicoquímiques que regeixen el procés de clinquerització. Per tant, és necessari aconseguir la proporció òptima de les diferents fases, una mida de gra òptima i un desenvolupament correcte de la microestructura.

Per tal de poder aconseguir aquesta composició òptima de la farina de cru de partida hi ha uns mòduls establerts que relacionen percentualment els quatre òxids majoritaris (òxid de calci, òxid d'alumini, òxid de silici i òxid de ferro).

5.1. Mòdul estàndard de calç (CS)

El mòdul estàndard de calç serveix per a fixar el contingut òptim de calç (CaO) que ha de tenir la farina de cru.

Un contingut elevat de calç en la farina de cru permet que en la cocció del clíinker es formin les fases més riques en calç, les quals són les més favorables degut al desenvolupament de les resistències en el ciment, però si hi ha un excés d'aquesta calç no combinada en el clíinker podria donar lloc a danys en el morter o formigó degut a fenòmens d'expansió ⁷.

Aquest mòdul es defineix tal com es mostra en l'equació 5.1:

$$CS = \frac{100 \text{ CaO}(\%)}{2,8 \text{ SiO}_2(\%) + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3(\%) + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3(\%)} \quad (5.1)$$

L'estàndard de calç és el coeficient entre la quantitat de calç en un clíinker i la màxima quantitat de calç que pot tenir combinada.

5.2. Mòdul de silicats (MS)

Aquest mòdul es defineix tal com es mostra en l'equació 5.2:

$$MS = \frac{\text{SiO}_2(\%)}{\text{Al}_2\text{O}_3(\%) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\%)} \quad (5.2)$$

Els valors d'aquest mòdul poden variar entre 1,8 i 3,2. Aquells ciments que tenen un alt valor d'aquest mòdul significa que tenen un alt contingut de sílice.

Aquest mòdul caracteritza la relació que existeix entre la fase sòlida i la fase líquida en la zona de clinquerització, ja que la sílice està present exclusivament en la fase sòlida mentre que el Al_2O_3 i el Fe_2O_3 estan presents en la fase líquida. Per tant, quan major és el mòdul de silicats menor és el percentatge de fase líquida, amb el qual es dificulta la cocció de la farina de cru.

5.3. Mòdul de fundent, d'alúmina o alumínic (MF)

Aquest mòdul es defineix tal com es mostra en l'equació 5.3:

$$MF = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3(\%)}{\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)} \quad (5.3)$$

El MF varia entre 1,5 i 2,5. Aquells ciments que tenen un valor de MF per sota de 1,5 s'anomenen ferrociments ja que tenen un contingut molt baix de Al_2O_3 .

El mòdul d'alúmina caracteritza la composició de la fase líquida i, per tant, les seves propietats, ja que a la temperatura existent en la zona de clinquerització els dos òxids es troben continguts en aquesta fase quasi amb la seva totalitat. És a dir, uns valors creixents d'aquest mòdul a la mateixa temperatura fa augmentar la viscositat de la fase líquida i, per tant, disminueix la mobilitat iònica i la facilitat de cocció.

6. Fluorescència de Raig X ^{7, 8}

La fluorescència de raig X és un mètode analític utilitzat per a la determinació de la composició química de tota mena de materials. Aquest mètode és ràpid, acurat i no destructiu, i normalment requereix només una preparació mínima de la mostra.

Aquest mètode consisteix en fer incidir un feix de raig X sobre la mostra a analitzar mitjançant una font de radiació (tub de raig X). La radiació incident travessa el material i, part d'aquesta radiació, s'absorbeix produint radiació fluorescent. Una altra petita part de la radiació es reflecteix.

Aquesta reflexió pot tenir lloc de dues maneres diferents: amb pèrdua d'energia (dispersió Compton) i sense pèrdua d'energia (dispersió Rayleigh) (Figura 6.1).

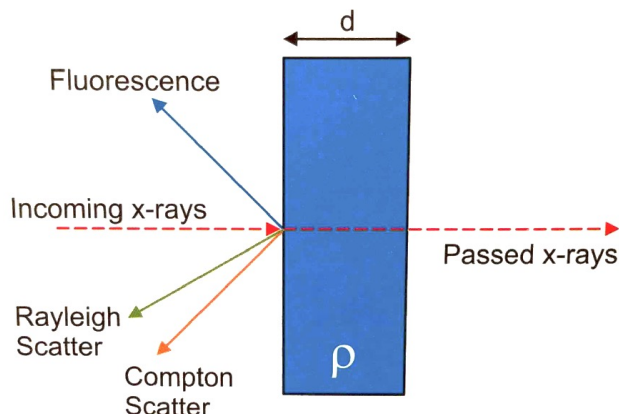


Figura 6. 1. Tres maneres d'interacció dels raig X amb la matèria

La irradiació d'un àtom per partícules, com ara fotons de raig X i electrons amb suficient energia, poden arrancar un electró d'un orbital de l'àtom. Això produeix una vacant fent que l'àtom es trobi en una situació inestable d'elevada energia. Aquest àtom vol restaurar la configuració original i ho fa mitjançant la transferència d'un electró d'una capa externa.

L'electró de la capa externa té més energia que el de la capa interna i quan es transfereix l'electró de la capa externa a la capa interna l'energia excedent s'emet en forma de raig X.

Per expulsar un electró d'un àtom, els raig X han de tenir més energia que la que presenta l'enllaç de l'àtom. Si s'expulsa un electró, la radiació entrant s'absorbeix i com més gran és l'absorció més gran és la fluorescència.

La intensitat d'aquesta radiació característica emesa, es proporcional a les quantitats dels respectius elements presents en la mostra que s'analitza.

Segons la equació de Bragg, les radiacions X característiques s'han de mesurar per a angles determinats entre la mostra i el detector.

7. Fases cristal·lines i fases amorfes ⁹

Els materials sòlids es poden classificar en dos classes, cristal·lins o amorfs, segons la regularitat amb la que es situen els àtoms o ions, uns respecte els altres.

En un material cristal·lí, les cadenes d'àtoms estan alineades unes respecte les altres, formant agrupacions anomenades cristalls, mentre que en un material amorf els àtoms no tenen un ordenament atòmic a distàncies relativament grans sinó que les cadenes estan embolicades en un complet desordre.

El que determina que un sòlid sigui cristal·lí o amorf és la facilitat amb la que l'estructura atòmica al atzar del líquid es pugui transformar en un estat ordenat durant la solidificació. El material amorf és aquell que té una estructura atòmica amb gran dificultat per ordenar-se durant la solidificació, mentre que el material cristal·lí s'ordena fàcilment durant aquest procés ⁵.

A més a més, el refredament ràpid afavoreix la formació dels sòlids no cristal·lins (amorfs) ja que per a que l'estructura d'un material es pugui ordenar es necessita un temps gran.

Un material cristal·lí es pot transformar en un material amorf gracies a la dissolució d'aquest material en un fundent. Per exemple, el clínker és un material cristal·lí que quan es sotmet al procés de fusió, amb un posterior refredament ràpid, es transforma en un material amorf.

La fusió del borat per fer vidres és una tècnica de preparació de mostres que s'aplica a molts materials sòlids per transformar-los de cristal·lins a amorfs. Aquesta tècnica consisteix en mesclar la mostra amb el fundent (borat), escalfar la mescla en un gresol de platí en el qual es dissol la mostra en el fundent fos i un cop dissolta es bolca la mescla a un motlle de platí en el qual es refreda i s'obté la perla amb una estructura completament amorfa.

7.1. Procés de fusió

El procés general de fusió per a la formació d'una perla consisteix en dissoldre una mostra en un solvent sòlid (mai es fon la mostra). Aquest procés està dividit en sis parts que s'expliquen a continuació.

7.1.1. Oxidació inicial de la mostra

Es comença amb un augment de temperatura gradual fins als 400-800°C, depenent del oxidant escollit. Aquesta rampa ajuda a controlar la reacció. Es manté aquesta temperatura durant un temps fins que tota la mostra s'hagi oxidat.

L'etapa d'oxidació inicial és extremadament important quan la mostra present conté espècies metàl·liques.

7.1.2. Fusió del fundent

En aquesta etapa s'augmenta la temperatura, en funció de la temperatura de fusió del fundent, fins que tot el fundent estigui fos. Normalment aquesta temperatura oscil·la entre uns 1000°C i 1050°C ja que si es sobrepassen els 1050°C hi ha la possibilitat que es perdi part del fundent per evaporació.

La temperatura de fusió hauria de ser el més baixa possible per tal d'obtenir una homogeneïtzació completa de la fusió en poc temps.

7.1.3. Dissolució de la mostra en el fundent

La mostra es dissol en el fundent fos. La velocitat d'aquesta etapa ve determinada per la velocitat a la que la mostra pot dissoldre's completament en el fundent escollit. L'agitació de la mostra ajudarà a augmentar la velocitat del procés.

7.1.4. Bolcat

Aquesta etapa es produeix a la mateixa temperatura que l'etapa anterior i es defineix com el moment en el qual el material fos es bolca des del gresol al motlle (plat escalfat a la mateixa temperatura que el gresol).

S'ha de tenir en compte que, tot i que la mostra estigui completament dissolta, poden quedar bombolles degut a l'agitació vigorosa o degut a reaccions de descomposició que han tingut lloc. Per tant, per evitar aquestes bombolles es treballa a una velocitat d'agitació molt petita i amb gran amplitud.

7.1.5. Refredament natural de la perla

El motlle calent que conté el vidre fos es refreda a temperatura ambient. Un refredament molt curt o molt llarg en aquesta etapa podria provocar que el vidre s'esquerdés o cristal·litzés.

7.1.6. Refredament forçat de la perla

Un cop la perla ha solidificat s'aplica aire forçat per tal de disminuir la seva temperatura i poder tenir una manipulació segura.

7.2. Procés de vitrificació

El procés de vitrificació consisteix en sotmetre un material sòlid a una temperatura per sobre de la seva temperatura de transició vítria, però inferior a la temperatura de reblaniment, i després refredar-lo ràpidament mitjançant aire forçat.

Aquest procés es duu a terme per tal de crear tensions en el material, que són degudes als canvis de velocitat de refredament de les regions superficials i de les regions internes.

Inicialment, la superfície del material es refreda ràpidament i, un cop ha assolit una temperatura inferior a la del punt de deformació, adquireix rigidesa. Llavors, l'interior del material al refredar-se més lentament, es troba a una temperatura per sobre de la del punt de deformació i encara és plàstic. Quan continua refredant-se el material, la capa interior intenta contraure's a un major grau que el que li permet la superfície rígida exterior, imposant tensions al material.

7.3. Avantatges de la fusió de perles en front de les pastilles premsades

Existeixen diversos avantatges pel que fa a l'anàlisi de perles en front a l'anàlisi de pastilles obtingudes a partir de la compressió del material. Els avantatges més importants són:

- a) Les perles eliminen de forma completa les diferències entre les composicions mineralògiques (efecte mineralògic) i els grans

individuals (efecte de la mida de gra) de les partícules, ja que la fusió destrueix les partícules i és homogènia a nivell atòmic.




- b) L'efecte matriu existent en les pastilles es redueix en les perles, gràcies a la dissolució de la mostra en el fundent. Aquest efecte matriu es veu reflectit en un augment de la intensitat degut a que hi ha solapament de bandes entre diferents elements de la mostra. Per tant, la pastilla dóna intensitats més elevades que la perla per a un mateix element ja que aquesta última elimina l'efecte matriu.
- c) La reproductibilitat de la perla és molt més gran que la de la pastilla com a conseqüència de la homogeneïtat i, per tant, no es necessita fer varis anàlisis per tal de dir que un resultat és vàlid.
- d) En comparació amb les pastilles premsades, les perles tenen una baixa intensitat de les línies però aquesta baixa intensitat de les línies de raig X en les perles no és un desavantatge ja que els equips d'espectroscòpia de raig X tenen una elevada sensibilitat.






8. Resultats experimentals

8.1. Reactius

En la Taula 8.1 es mostra la llista de reactius utilitzats en aquest treball junt amb la seva puresa i característiques de toxicitat i manipulació.

Taula 8.1. Llistat de reactius amb la seva puresa, toxicitat i manipulació

Reactiu	Puresa	Toxicitat	Manipulació i emmagatzematge
Fudent Spectroflux® 100, tetraborat de liti	100 %		Mantenir el depòsit tancat de forma estanca, emmagatzemar el reactiu en envasos ben tancats, en un lloc sec i fresc i assegurar suficient aspiració/ventilació en el lloc de treball. No emmagatzemar junt amb àcids, agents oxidants, anhídrids d'àcid i metalls alcalins. Treballar amb guants de protecció química i ulleres de seguretat.
Fudent Fluore X-65 66% tetraborat de liti, 34% metaborat de liti	100 %		Evitar el contacte amb la pell i els ulls utilitzant guants de protecció química i ulleres de seguretat, evitar la formació de pols i aerosols mitjançant un sistema d'extracció de gasos adequat. Mantenir el depòsit hermèticament tancat en un lloc ben ventilat i sec ja que és sensible a la humitat.
Fudent Claisse 66,67% tetraborat de liti, 32,83% metaborat de liti	100 %		Evitar el contacte amb la pell i els ulls utilitzant guants de protecció química i ulleres de seguretat, evitar la formació de pols i aerosols mitjançant un sistema d'extracció de gasos adequat. Mantenir el depòsit hermèticament tancat en un lloc ben ventilat i sec ja que és sensible a la humitat.

Pastilles Mahlhilfe	100 %		<p>Mantenir l'envàs hermèticament tancat en un lloc ben ventilat i sec.</p> <p>Mantenir les pastilles en l'envàs original.</p> <p>No emmagatzemar junt amb agents oxidants.</p>
			<p>Emmagatzemar en un lloc sec, net i exempt de contaminació.</p>
			<p>No entrar en espais confinats que continguin clíinker com per exemple sitges, contenidors, cubes...</p>
Clíinker	100 %		<p>No utilitzar recipients d'alumini per a l'emmagatzematge i transport.</p>
			<p>No menjar, beure o fumar durant la manipulació. Utilitzar ulleres de seguretat, guants impermeables, calçat de seguretat i mascareta.</p>
			<p>Emmagatzemar en un lloc sec, net i exempt de contaminació.</p>
			<p>No entrar en espais confinats que continguin ciment com per exemple sitges, contenidors, cubes...</p>
Ciment	100 %		<p>El producte envasat s'ha d'emmagatzemar en un lloc protegit de corrents d'aire excessives.</p>
			<p>No utilitzar recipients d'alumini per a l'emmagatzematge i transport.</p> <p>No menjar, beure o fumar durant la manipulació. Utilitzar ulleres de seguretat, guants impermeables, calçat de seguretat i mascareta.</p>

Les fitxes de seguretat de tots els reactius utilitzats han estat proporcionades per l'empresa Cemex Alcanar i per les empreses subministradores.

8.2. Preparació de la mostra

8.2.1. Residus a 90 micres i a 200 micres de les mostres

Segons indica el manual Katanax X-300¹⁰, les partícules que formen la mostra han de tenir una mida inferior a 100 micres per tal que es dugui a terme, de manera adequada, el procés de fusió. En canvi, les experiències dutes a terme pel subministrador de la perladora, Spex, indiquen que la mida de partícula ha de ser inferior a 200 micres.

Per tant, és necessari conèixer la granulometria de les mostres, tant de clínker com de farina de cru. Amb l'ajuda d'un equip tamisador Micra 2000, es determinen els residus a 90 micres i a 200 micres per tal de veure si serà necessari moldre les mostres abans de dur a terme el procés de fusió d'aquestes.

Pel que fa a la farina de cru, s'agafen diferents farines de la fàbrica i es tamisen amb l'ajuda dels diferents tamisos mitjançant l'esmentat equip Micra 2000, que treballa amb vibració i amb un raig d'aire.

Per mitjà d'aquest test de finor es troba que la mitjana dels residus de les diferents farines de la fàbrica de ciment d'Alcanar és del 19% a 90 μ m i del 3% a 200 μ m. Amb aquestes dades obtingudes es decideix fer el procés de fusió sense cap molta de la mostra i estudiar les perles resultants. Es comprova que les perles es formin bé, és a dir, que siguin homogènies, que tinguin la mateixa amplada al llarg de tot el diàmetre, que no tinguin bombolles d'aire i que no tinguin restes de material sense dissoldre, incloent les farines amb un tant per cent de residu a 200 μ m el més alt possible (aproximadament 5% de residu a 200 μ m).

En la Figura 8.1 es poden observar els diferents residus obtinguts a 90 μ m i a 200 μ m de les diferents farines de la planta.

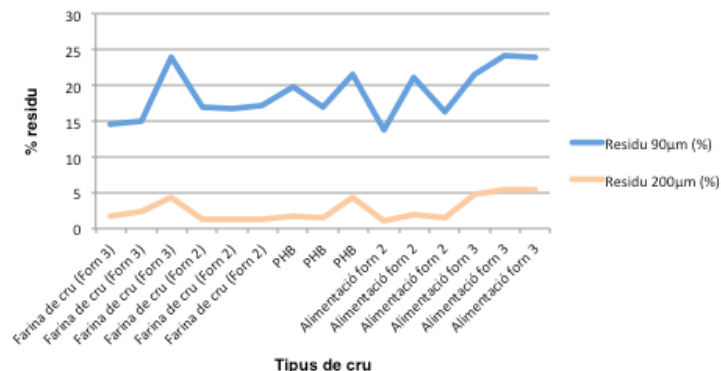


Figura 8. 1. Granulometria de la farina de cru

Com es pot observar en la Figura 8.2, les perles tenen una conformació adequada quan no es duu a terme la molta de la farina de cru i, per tant, s'accepta que no és necessari moldre-la per dur a terme la formació de perles.



Figura 8. 2. Perla de farina de cru amb bona conformació

En el cas del clínker, s'ha de tenir en compte que té una fracció de grossos molt elevada, aproximadament conté un 38% de partícules superiors a 1 mm. És evident que s'haurà de moldre abans del procés de fusió i, per tant, abans de calcular el seu residu, s'haurà d'optimitzar el temps de molta d'aquest material a tal fi de que tingui una mida adequada per donar una perla perfectament homogènia.

8.2.2. Temps de molta del clínker

Tal i com s'ha anomenat anteriorment, per tal de poder obtenir una perla de clínker, aquest s'ha de moldre degut a la seva granulometria. Per tant, s'haurà d'optimitzar el temps de molta.

Per dur a terme aquest procés d'optimització, s'agafa una mostra de clínker qualsevol de la fàbrica i es pesen 20 grams. Tot seguit s'afegeixen 4 pastilles de coadjuvant Mahlhilfe de Krupp Polysius® i es moltura la mostra amb l'ajuda d'un molí d'anells Herzog durant un minut. Un cop la mostra està molta, de la pols que es forma es fa una pastilla mitjançant una premsa hidràulica.

Aquest procés es repeteix per als següents temps de molta:

- 1,5 min
- 2 min
- 2,5 min
- 3 min

La optimització d'aquest procés es duu a terme per tal d'assegurar que en el procés de molta no s'està perdent ninguna fase del clíncer, ja que un temps de molta massa llarg podria destruir algunes fases mentre que un temps de molta molt curt podria fer que la pastilla tingués una superfície gruixuda impedit la visualització d'alguns dels components.

Un cop preparades totes les pastilles, s'analitzen pel DRX per tal de veure la senyal neta, per exemple, de la calç lliure que té el clíncer i poder observar quin temps de molta dona les mesures òptimes. Per tal de dur a terme aquest anàlisi es treballa amb un angle de $37,3^\circ$ ja que és l'angle on es produeix la difracció d'aquesta fase del clíncer.

En la Figura 8.3 es mostren els resultats obtinguts amb el difractograma de raig X per als diferents temps.

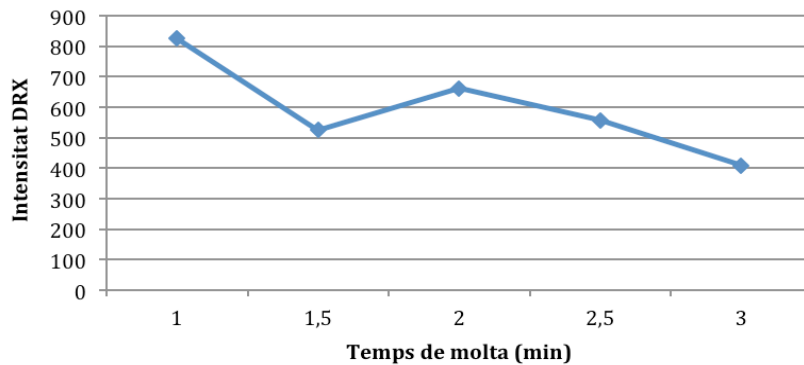


Figura 8. 3. Temps de molta respecte a la intensitat del DRX

Seguidament, es duu a terme l'anàlisi de la calç lliure del clíncer per via humida per confirmar quin temps de molta és l'òptim. Per realitzar aquest anàlisi es segueix el procediment descrit en la norma UNE 80243¹¹. La calç lliure obtinguda per via humida té una mitja de 1,33, que segons la equació de la recta de calibratge de la calç lliure (8.1) aquest valor correspon a una intensitat de 633 recomptes.

$$\text{CaO} = 1,11 + 0,342 \cdot I \quad (8.1)$$

Amb la recopilació de totes les dades obtingudes de la calç lliure, tant pel DRX com per via humida, es conclou que el temps de molta òptim per al clíncer és de 2 minuts ja que, en la Figura 8.3, es pot observar que per a aquest temps de molta hi ha una màxima intensitat. A més, la intensitat calculada de la calç lliure del clíncer per via humida és del mateix ordre que la obtinguda pel DRX i, per tant, es confirma que l'anàlisi de la calç lliure pel DRX donarà resultats precisos amb aquest temps de molta.

La gràfica de la CaO lliure obtinguda per mitjà del DRX amb un temps de molta de 2 minuts (Figura 8.4) té el següent aspecte:

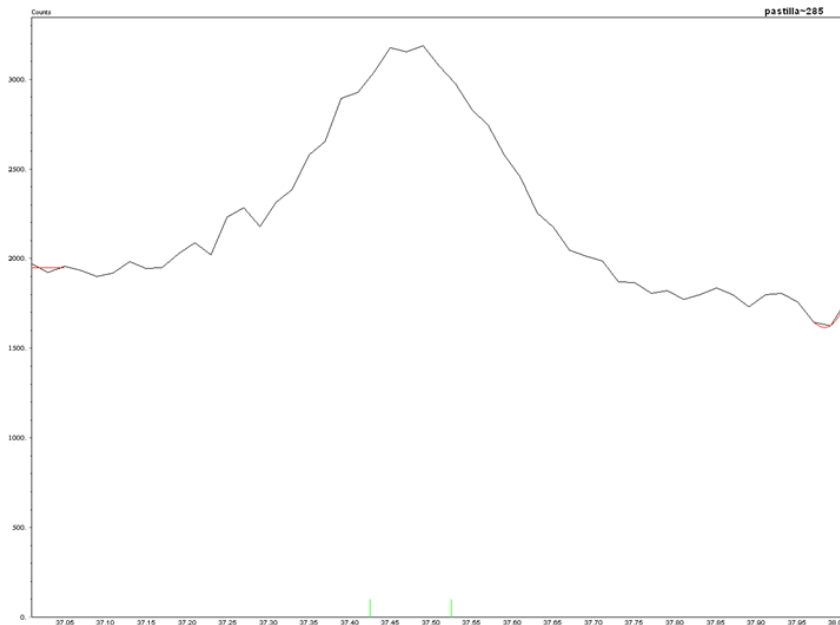


Figura 8.4. Gràfica de la CaO lliure obtingut per DRX

Finalment, en la Figura 8.5 es poden veure els diferents residus obtinguts a $90\mu\text{m}$ i a $200\mu\text{m}$, dels diversos clínkers que es poden trobar a la fàbrica, un cop molts durant 2 minuts amb 4 pastilles coadjuvants.

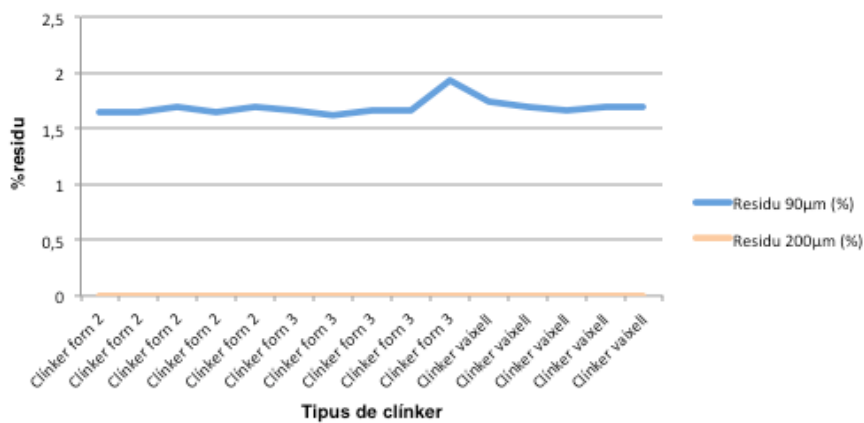


Figura 8. 5. Granulometria del clínker

Per tant, el temps de molta adequat per a una mostra de clínker és de 2 minuts ja que la conformació final de les perles és correcta, és a dir, no té

bombolles, es dissol correctament, és homogènia i té la mateixa amplada al llarg de tot el diàmetre (Figura 8.6).



Figura 8. 6. Perla de clínker amb bona conformació

8.2.3. Elecció del fundent

El fundent és una substància que es mescla amb un altra per tal de facilitar la dissolució d'aquesta última.

Al mercat, existeixen molts tipus de fundent. En concret, a la fàbrica d'Alcanar, s'ha treballat amb tres tipus de fundent per dur a terme el procés de formació de perles mitjançant la fusió, la composició dels quals és la següent:

- Spectroflux® 100, tetraborat de liti, utilitzat antigament per l'empresa, amb una temperatura de fusió de 930 °C. En aquest cas, es necessita afegir un agent despegant (iodur de liti) per tal de que la perla final no s'apegui al motlle en el qual es forma.
- Fluore X-65 66% tetraborat de liti, 34% metaborat de liti i una addició del 0.5% de bromur de liti (agent despegant) amb una temperatura de fusió de 875 °C.
- Claisse 66,67% tetraborat de liti, 32,83% metaborat de liti i 0.5% de bromur de liti (agent despegant) amb una temperatura de fusió de 880°C.

Entre aquests tres fundents, es decideix treballar amb un fundent amb relació 66,67%/32,83% LiT/LiM (tetraborat de liti/metaborat de liti) que duu incorporat l'agent despegant (0.5% LiBr) respecte al fundent 100% LiT (tetraborat de liti) ja que, segons Claisse⁹, la solubilitat de la mostra en el

fundent ve determinada pel component majoritari i es modifica degut als altres components. En el cas de la farina de cru i el clínker el component majoritari és el CaO seguit del SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃.

El CaO és un òxid bàsic i la seva solubilitat és màxima amb el tetraborat de liti (fundent àcid). En canvi, el SiO₂, el Al₂O₃ i el Fe₂O₃ són òxids bàsics i la seva solubilitat és màxima quan s'utilitza metaborat de liti com a fundent (fundent bàsic) (Figura 8.7). Per tant, aquest aspecte es clau per seleccionar el fundent amb una relació 66,67%/32,83% LiT/LiM amb més quantitat de LiT que de LiM degut a que l'òxid majoritari es solubilitza millor amb aquest primer.

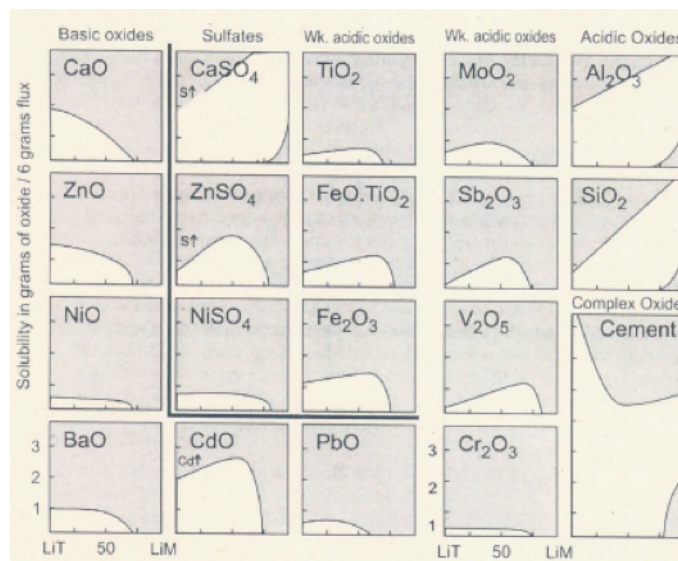


Figura 8. 7. Diagrames de solubilitat de diferents òxids

A més, el fundent amb un 100% LiT té una temperatura de fusió més elevada respecte a la mescla 66,67%/32,83% LiT/LiM. Al tenir una temperatura de fusió més elevada requereix treballar a temperatures més elevades, facilitant així la volatilització dels sulfats de la mostra degut a la seva elevada volatilitat i la evaporació de part del fundent.

Un altre desavantatge del fundent amb 100% LiT és que no duu incorporat l'agent despegant i, per tant, s'haurien de realitzar dues pesades per separat disminuint així la precisió de pesada.

Finalment, com que es disposa de dos tipus de fundent amb relació 66,67%/32,83% LiT/LiM es fan diferents proves amb els dos tipus i s'observa que són molt similars ja que, tan un com l'altre, permeten formar perles amb

una bona conformació. Per tant, es decideix treballar amb el de la casa Claisse respecte al de la casa Fluore X-65 pel fet de ser més econòmic.

8.3. Optimització del programa de la perladora X-300

L'objectiu principal de la optimització del programa de la perladora és disminuir el temps d'anàlisi, per tal de poder implantar aquest mètode de preparació de mostres en el control del procés de producció, disminuint la temperatura al màxim possible per assegurar que no es perd cap component de la mostra en el procés de fusió, sempre i quan hi hagi una bona formació de les perles.

Per tal de dur a terme la optimització del programa de la perladora per a la formació de perles de farina de cru i de clíinker, es parteix d'un programa anteriorment configurat per Cemex Alcanar, amb una altra perladora, el qual utilitzava una relació mostra/fundent de 1,5g mostra/7,5g fundent. Aquest programa conté les etapes que es mostren en la Taula 8.2.

Taula 8.2. Programa de la perladora establert per Cemex Alcanar

Etapa	Temperatura (°C)	Temps (min)	Rampa de temperatura	Angle d'oscil·lació (°)	% velocitat
Oxidació 1	800	0	Ràpida	0	0
Oxidació 2	800	0	Ràpida	0	0
Oxidació 3	800	0	Ràpida	0	0
Fusió fundent	800	1	Ràpida	45	14
Dissolució mostra	1200	8	Ràpida	45	14
Desgasificació	1200	0	Ràpida	0	0
Bolcat	1200	0,02	-	124	20
Refredament 1	-	0	-	-	-
Refredament 2	-	3	-	-	30

El temps total d'aquest programa és de 12 minuts i 1 segon.

Primerament es comprova que aquest programa permeti obtenir una bona conformació de les perles, tant per a mostres de farina de cru com per a mostres de clíinker.

Com es pot observar en les Figures 8.8 i 8.9, aquest programa permet obtenir perles amb una bona conformació per als diferents tipus de mostra.



Figura 8. 8. Perla de farina de cru amb bona conformació



Figura 8.9. Perla de clínker amb bona conformació

8.3.1. Programa de farina de cru i de clínker

Per optimitzar el programa de la perladora, es fan varies proves, tant amb la farina de cru com amb el clínker.

Primerament, es comença optimitzant la temperatura de treball partint de 1200 °C. Com que el fundent Claisse amb relació 66,67%/32,83% LiT/LiM té una temperatura de fusió de 880°C, s'intenta disminuir la temperatura d'aquest programa. Per tant, es procedeix a realitzar perles de clínker i de farina de cru utilitzant les següents temperatures de fusió:

- 970 °C
- 980 °C
- 990 °C
- 1000 °C
- 1020 °C
- 1050 °C

Un cop dutes a terme aquestes proves, es confirma que no es pot disminuir la temperatura per sota dels 1050°C, ja que apareixen bombolles degudes al CO₂ que s'ha quedat atrapat per l'elevada viscositat que presenta el fundent a baixa temperatura (Figura 8.10 i Figura 8.11). A més, es decideix no augmentar la temperatura per sobre dels 1050°C ja que es podrien perdre part dels sulfats i altres compostos presents en la mostra degut a la seva elevada volatilitat.



Figura 8. 10. Perla de farina de cru amb bombolles



Figura 8. 11. Perla de clíinker amb bombolles

Tot i que un dels objectius d'aquest apartat és disminuir el temps de la formació de perles, per motius de seguretat, es comença amb un augment en el temps de refredament forçat fins a 4 minuts (refredament 2), degut a l'elevada temperatura a la que s'obtenen les perles, ja que és perillós manipular-les. Seguidament es va disminuint el temps de l'etapa 5 que correspon a la dissolució de la mostra en el fundent. Aquest temps es disminueix gradualment fins a arribar a 1 min. Per sota d'aquest temps, comença a aparèixer material no dissolt en les perles de farina de cru, tal i com es mostra en la Figura 8.12:



Figura 8.12. Perla de farina de cru amb material no dissolt

Com que les perles s'obtenen amb una petita quantitat de material no dissolt, es decideix augmentar el temps de la quarta etapa (fusió del fundent) fins a 1,5 min per assegurar que s'ha fos tot el fundent amb una viscositat adequada per tal de poder, posteriorment, dissoldre correctament la mostra, obtenint així un màxim de perles amb bona conformació.

Per acabar, s'augmenta el temps de les etapes 2 i 3, que corresponen a la oxidació de la mostra, fins a 0,5 min cada etapa, ja que amb menys temps la mostra no té temps de descarbonatar-se i apareixen bombolles en la perla

formada degut al CO₂ que no ha pogut sortir, tal i com es mostrava en les figures anteriors (Figura 8.10 i Figura 8.11).

Finalment, el temps total, suma de les diferents etapes, s'aconsegueix disminuir fins a 8 min. Es prova de baixar més aquest temps, intentant disminuir el temps de l'etapa 5 (dissolució de la mostra) tot i que sense èxit ja que apareix material no dissolt, degut a que no ha tingut prou temps per dissoldre's, i bombolles, degut a que no s'ha acabat de descarbonatar la mostra.

Es treballa durant tot l'experiment amb mostres de clíinker i de farina de cru indistintament, ja que es vol treballar amb el mateix programa per als dos components i, per tant, s'ha d'acceptar un compromís de temps i temperatura per fer-ho possible.

Respecte a l'angle d'oscil·lació (agitació) i el % de velocitat d'aquesta oscil·lació, es comença sense introduir agitació fins a l'etapa 4 per tal d'evitar que es mescli la farina de cru amb el fundent i facilitar així l'evaporació dels gasos obtinguts al escalfar la mostra. Seguidament es disminueix l'angle d'oscil·lació de l'etapa 5 a 30° per tal de no tenir un canvi molt brusc en l'oscil·lació i evitar així que puguin quedar possibles restes de gas, encara no evaporat, dins de la perla resultant. La velocitat d'agitació, en canvi, s'augmenta en l'etapa 5 per tal de que la mostra es pugui dissoldre bé dins el fundent ja fos.

En l'etapa de desgasificació s'introdueix un temps curt de 0,5 minuts amb una petita oscil·lació a baixa velocitat per tal de facilitar la sortida dels gasos.

Pel que fa a l'angle de bolcat, es fixa a 130° (màxim permès per la perladora) per assegurar que no queda cap resta de material en el gresol i que tot s'ha traspasat al motlle. I, finalment, s'augmenta l'angle de l'etapa de refredament 2 fins a 90° per a que es refredi tota la perla per igual.

El programa optimitzat finalment es pot observar en la Taula 8.3.

Taula 8. 3. Programa optimitzat de la perladora

Etapa	Temperatura (°C)	Temps (min)	Rampa de temperatura	Angle d'oscil·lació (°)	% velocitat
Oxidació 1	1050	0	-	0	0
Oxidació 2	1050	0,5	Ràpida	0	0
Oxidació 3	1050	0,5	Ràpida	0	0
Fusió fundent	1050	1,5	Ràpida	0	0
Dissolució mostra	1050	1	Ràpida	30	100
Desgasificació	1050	0,5	Ràpida	30	20
Bolcat	-	-	-	130	100
Refredament 1	-	0	-	0	0
Refredament 2	-	4	-	90	80

El temps total d'aquest programa és de 8 minuts.

Un últim aspecte a tenir en compte en la optimització del programa és la forma en la que s'han de col·locar els diferents components en el gresol, per tal de poder obtenir les perles amb bona conformació utilitzant sempre el mateix programa.

Pel que fa a la farina de cru s'ha de col·locar el fundent a la part inferior i la farina a la part superior, sense mesclar els components, per tal de facilitar la sortida dels gasos en el moment de la descarbonatació. En el cas del clíner, no importa l'ordre en el que es col·loquin els components.

En l'Annex 2 es mostra el programa optimitzat.

8.3.2. Prova del programa enviat per Spex

L'empresa Spex, la qual ha subministrat la perladora a la fàbrica de ciment d'Alcanar, ha dut a terme diferents proves amb mostres de clíner i farina de cru de la fàbrica per tal de proporcionar una proposta de programa de fusió.

Aquest programa conté les etapes que es mostren a la Taula 8.4.

Taula 8.4. Programa de la perladora proporcionat per Spex

Etapa	Temperatura (°C)	Temps (min)	Rampa de temperatura	Angle d'oscil·lació (°)	% velocitat
Oxidació 1	1050	1	Ràpida	0	0
Oxidació 2	1050	0	Ràpida	0	0
Oxidació 3	1050	0	Ràpida	0	0
Fusió fundent	1050	0	Ràpida	0	0
Dissolució mostra	1050	4,5	Ràpida	25	100
Desgasificació	1050	4	Ràpida	30	5
Bolcat	-	-	-	120	65
Refredament 1	-	1,25	-	120	50
Refredament 2	-	3,5	-	90	30

El temps total d'aquest programa és de 14 minuts i 15 segons.

Es prova el programa proporcionat per Spex per veure si existeix alguna diferència entre les perles obtingudes pel programa optimitzat en aquest estudi i el proporcionat, i s'observa que la conformació de les perles és molt similar.

Com es pot observar en les Figures 8.13 i 8.14, les perles obtingudes pel programa proporcionat per Spex tenen el mateix aspecte que les perles obtingudes amb el programa optimitzat en aquest treball, per tant, es decideix treballar amb el programa optimitzat degut al temps, ja que interessa el menor temps possible per a la preparació d'aquestes perles per poder introduir aquest mètode de preparació en el control del procés de producció.



Figura 8. 13. Perles de farina de cru Alcanar (esquerra) i SPEX (dreta)



Figura 8. 14. Perles de clínker Alcanar (esquerra) i SPEX (dreta)

En l'Annex 3 es mostra el programa proporcionat per Spex.

8.4. Calibrat

Un cop definit el programa de fusió de les perles s'han de comparar els resultats de les anàlisis d'aquestes perles amb el de les pastilles premsades que actualment s'utilitzen a la fàbrica. Per poder analitzar-les per FRX és necessari realitzar calibrats tant per a la farina de cru com per al clíncer.

El calibrat és el procés de comparar els valors obtinguts per un instrument de mesura amb la mesura corresponent d'un patró de referència. L'equip del qual disposa l'empresa per dur a terme aquestes anàlisis és un equip de fluorescència de raig X, amb el qual es compararan els resultats de concentració obtinguts per als diferents patrons front als valors de concentració dels patrons proporcionats per un laboratori de referència.

S'introdueixen els valors de les concentracions conegudes dels diferents elements dels patrons i, al irradiar la mostra amb raig X, l'equip de FRX dóna un valor d'intensitat determinat per a cada element. Amb els respectius valors obtinguts de concentracions i intensitats dels diferents patrons, es construeix una recta de calibratge com la que es mostra a continuació (Figura 8.15):

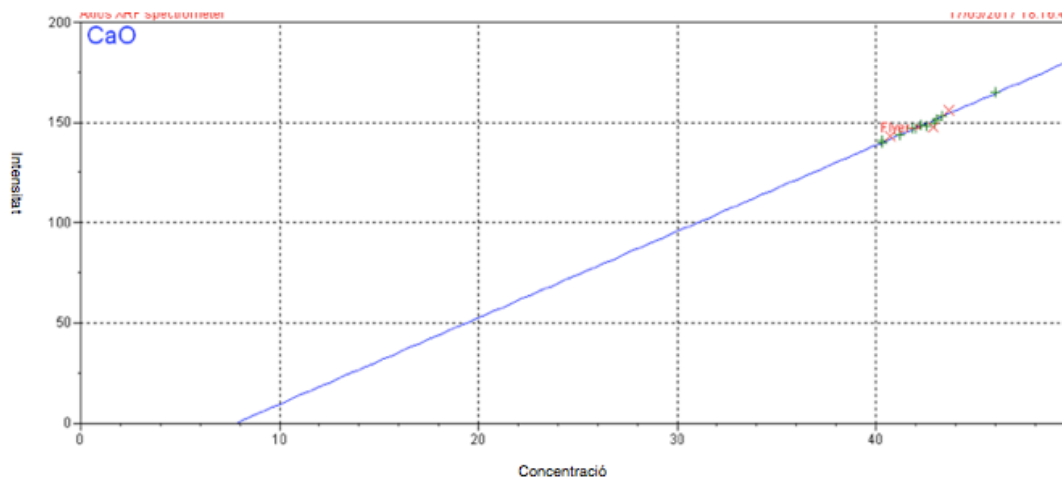


Figura 8. 15. Recta de calibratge del CaO de la farina de cru

8.4.1. Calibrat de la farina de cru

Pel que fa a la farina de cru, es disposa de 15 patrons, analitzats pel laboratori Central de Buñol (laboratori de referència), per realitzar el calibrat.

Un patró és un material que conté una concentració perfectament coneguda d'un o varis components. La diferència entre un patró certificat i un patró no certificat és que el patró certificat té certificats un o varis valors d'una o més de

les seves propietats per procediments tècnicament vàlids duts a terme per un organisme competent. En aquest estudi es treballa amb patrons no certificats.

Es realitzen diversos calibrats de la farina de cru, canviant la relació mostra/fundent, per tal de veure si millora la repetibilitat del mètode de fabricació de la perla respecte a la repetibilitat del mètode de fabricació de la pastilla (millora de la precisió), ja que és el principal objectiu d'aquest estudi.

Primerament, es preparen 10 pastilles de la mateixa mostra de farina de cru i s'analitzen mitjançant l'equip de FRX, per tal de calcular la seva repetibilitat. En la Taula 8.5 es mostren els resultats obtinguts per a les diferents pastilles de farina de cru, amb la seva mitjana i desviació estàndard (desv. est.).

Taula 8. 5 Repetibilitat de les pastilles de la farina de cru (mateixa mostra)

Pastilla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	42,84	11,78	3,39	2,21	1,34	0,15	0,57	0,08	0,14
2	43,08	11,94	3,42	2,22	1,37	0,15	0,57	0,07	0,13
3	42,82	11,82	3,43	2,21	1,35	0,15	0,57	0,08	0,14
4	42,75	11,49	3,47	2,22	1,37	0,16	0,60	0,08	0,14
5	42,86	11,72	3,43	2,21	1,37	0,15	0,56	0,08	0,14
6	43,12	11,90	3,44	2,21	1,36	0,15	0,57	0,08	0,14
7	43,05	11,92	3,42	2,21	1,36	0,15	0,57	0,08	0,14
8	42,78	11,91	3,41	2,21	1,37	0,16	0,56	0,08	0,14
9	43,01	11,80	3,42	2,21	1,31	0,15	0,56	0,08	0,13
10	43,15	11,93	3,48	2,21	1,37	0,15	0,56	0,08	0,14
Mitja	42,95	11,82	3,43	2,21	1,36	0,15	0,57	0,08	0,14
Desv. est.	0,15	0,14	0,027	0,0042	0,020	0,0042	0,012	0,0032	0,0040

A continuació es duen a terme els calibrats de la farina de cru.

Es realitza un primer calibrat amb els 15 patrons disponibles i amb una relació mostra/fundent 1g/6g, relació òptima segons el manual Katanax¹⁰. Amb aquest calibrat s'obtenen les desviacions estàndard que s'observen en la Taula 8.6. Per dur a terme aquestes repetibilitats es preparen 10 perles d'una mateixa mostra de farina de cru amb la relació mostra/fundent indicada.

Taula 8. 6. Repetibilitat de les perles de la farina de cru 1g/6g (mateixa mostra)

Perla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	42,96	11,73	3,12	2,16	1,30	0,22	0,52	0,07	0,543
2	43,13	11,77	3,14	2,15	1,29	0,22	0,51	0,07	0,551
3	43,16	11,72	3,10	2,13	1,28	0,22	0,53	0,06	0,549
4	43,06	11,71	3,09	2,15	1,29	0,22	0,52	0,07	0,533
5	43,08	11,80	3,09	2,15	1,29	0,22	0,52	0,07	0,544
6	43,41	11,93	3,16	2,12	1,29	0,23	0,53	0,07	0,534
7	43,10	11,71	3,11	2,15	1,30	0,22	0,53	0,07	0,539
8	43,04	11,82	3,14	2,16	1,31	0,22	0,51	0,07	0,544
9	43,15	11,74	3,13	2,12	1,30	0,22	0,52	0,07	0,543
10	42,86	11,47	3,10	2,10	1,27	0,22	0,53	0,07	0,532
Mitja	43,10	11,74	3,12	2,14	1,29	0,22	0,52	0,07	0,540
Desv. est.	0,14	0,12	0,024	0,020	0,011	0,0032	0,0079	0,0032	0,00656

Seguidament es duu a terme un segon calibrat amb els mateixos patrons però augmentant la concentració de la mostra, amb una relació mostra/fundent 1,4g/7g (relació mostra/fundent proposada per Spex) per tal de veure si existeixen diferències significatives entre les desviacions estàndard respecte al calibrat anterior. Amb aquest calibrat, s'obtenen les desviacions estàndard que s'observen en la Taula 8.7. Per dur a terme aquestes repetibilitats es preparen 10 perles d'una mostra de farina de cru (la mateixa que en el calibrat anterior) amb la relació mostra/fundent indicada.

Taula 8. 7. Repetibilitat de les perles de la farina de cru 1,4g/7g (mateixa mostra)

Perla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	43,13	11,89	3,11	2,16	1,31	0,24	0,52	0,09	0,093
2	43,11	11,91	3,12	2,16	1,31	0,23	0,51	0,07	0,097
3	43,17	11,80	3,17	2,13	1,30	0,23	0,52	0,08	0,101
4	42,99	11,88	3,14	2,15	1,30	0,23	0,53	0,10	0,103
5	43,08	11,74	3,16	2,13	1,31	0,23	0,52	0,07	0,102
6	43,12	11,81	3,13	2,15	1,30	0,23	0,52	0,07	0,099
7	43,05	11,81	3,14	2,17	1,23	0,24	0,52	0,08	0,100
8	43,06	11,72	3,14	2,13	1,30	0,23	0,53	0,08	0,098
9	42,99	11,74	3,16	2,15	1,29	0,23	0,52	0,08	0,100
10	42,98	11,75	3,14	2,15	1,30	0,23	0,52	0,08	0,101
Mitja	43,07	11,81	3,14	2,15	1,29	0,23	0,52	0,08	0,10
Desv. est.	0,066	0,069	0,019	0,014	0,024	0,0042	0,0057	0,0094	0,00288

8.4.2. Calibrat del clíncer

Respecte al clíncer, es realitzen dos calibrats amb els 21 patrons disponibles de clíncer i ciment analitzats pel laboratori de referència (laboratori Central de Buñol), tal i com s'ha fet amb la farina de cru.

Primerament, es preparen 10 pastilles de la mateixa mostra de clíncer i s'analitzen mitjançant l'equip de FRX, per tal de calcular la seva repetibilitat. A la Taula 8.8, es mostren els resultats obtinguts per a les diferents pastilles de clíncer amb la seva desviació estàndard.

Taula 8. 8. Repetibilitat de les pastilles de clíncer (mateixa mostra)

Pastilla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	64,96	20,77	5,15	3,68	3,13	1,64	0,74	0,161	0,050
2	65,91	20,67	5,26	3,79	3,15	1,16	0,61	0,156	0,029
3	65,70	20,77	5,26	3,80	3,15	1,25	0,64	0,156	0,031
4	65,20	20,44	5,30	3,85	3,18	1,36	0,68	0,158	0,031
5	65,70	20,62	5,31	3,85	3,10	1,20	0,61	0,155	0,030
6	65,47	20,54	5,30	3,83	3,14	1,34	0,66	0,156	0,038
7	66,00	20,75	5,31	3,87	3,25	1,18	0,61	0,152	0,030
8	65,78	20,74	5,22	3,76	3,03	1,25	0,62	0,155	0,031
9	65,71	20,45	5,35	3,91	3,24	1,15	0,62	0,159	0,027
10	65,50	20,45	5,38	3,82	3,17	1,31	0,63	0,152	0,034
Mitja	65,59	20,62	5,24	3,82	3,15	1,28	0,64	0,156	0,033
Desv. est.	0,32	0,14	0,066	0,064	0,064	0,15	0,042	0,00283	0,0066

Es realitza un primer calibrat amb els 21 patrons disponibles i amb una relació mostra/fudent 1g/6g. Amb aquest calibrat s'obtenen les desviacions estàndard que s'observen a la Taula 8.9. Per dur a terme aquestes repetibilitats es preparen 10 perles d'una mateixa mostra de clíncer amb la relació mostra/fudent indicada.

Taula 8.9. Repetibilitat de les perles de clíner 1g/6g (mateixa mostra)

Perla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	65,64	20,8	5,10	3,73	3,10	1,20	0,76	0,129	0,057
2	65,66	20,76	5,11	3,72	3,09	1,04	0,75	0,133	0,058
3	65,66	20,74	5,12	3,73	3,1	1,03	0,74	0,12	0,058
4	65,20	20,47	5,02	3,71	3,06	1,09	0,75	0,124	0,060
5	65,56	20,67	5,09	3,73	3,08	1,24	0,76	0,127	0,058
6	65,42	20,6	5,09	3,74	3,07	1,28	0,75	0,122	0,056
7	65,69	20,91	5,11	3,74	3,09	1,33	0,76	0,123	0,055
8	65,55	20,76	5,09	3,74	3,09	1,22	0,75	0,124	0,056
9	65,68	20,82	5,11	3,72	3,10	1,26	0,75	0,125	0,060
10	65,62	20,83	5,11	3,77	3,12	1,24	0,76	0,116	0,058
Mitja	65,57	20,74	5,10	3,73	3,090	1,19	0,75	0,124	0,058
Desv. est.	0,15	0,13	0,028	0,016	0,017	0,10	0,0068	0,00472	0,00165

Seguidament, es duu a terme un segon calibrat amb una relació mostra/fudent 1,4g/7g per tal de veure, com en el cas de la farina de cru, si existeixen diferències significatives entre les desviacions estàndard respecte al calibrat anterior. Amb aquest calibrat, s'obtenen les desviacions estàndard que s'observen a la Taula 8.10. Per dur a terme aquestes repetibilitats es preparen 10 perles d'una mostra de clíner amb la relació mostra/fudent indicada.

Taula 8.10. Repetibilitat de les perles de clíner 1,4g/7g (mateixa mostra)

Perla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	66,41	21,53	5,05	3,86	2,67	2,65	0,58	0,128	0,019
2	66,65	21,68	5,02	3,87	2,65	2,69	0,55	0,106	0,009
3	67,67	21,19	5,02	3,88	2,68	1,29	0,57	0,107	0,01
4	66,57	21,18	4,99	3,9	2,64	1,07	0,57	0,109	0,01
5	66,02	21,35	5,01	3,92	2,6	1,62	0,58	0,106	0,011
6	65,69	21,18	4,99	3,93	2,59	1,32	0,57	0,108	0,011
8	65,74	21,11	5,01	3,95	2,61	1,29	0,59	0,113	0,014
9	67,11	21,42	5,01	3,96	2,66	2,05	0,57	0,111	0,012
10	67,57	21,36	5,04	3,95	2,28	2,28	0,57	0,109	0,011
Mitja	66,60	21,33	5,02	3,91	2,60	1,81	0,57	0,111	0,012
Desv. est.	0,73	0,19	0,02	0,037	0,12	0,62	0,011	0,00685	0,0030

Per calcular la desviació estàndard d'aquest calibrat, s'eliminen els resultats de la perla número 7 ja que és un valor discrepant.

Es decideix fer un nou calibrat, amb la relació mostra/fundent 1,4g/7g, tenint en compte la pèrdua per calcinació (P.C o P.F) de tots els patrons degut a que els resultats de la repetibilitat en el calibrat anterior no són els que s'esperen ja que es creu que, degut al temps que tenen aquests patrons, es poden haver hidratat. Per tal de dur a terme l'anàlisi de la pèrdua per calcinació es segueix el procediment descrit en la norma UNE-EN 196-2:2014¹².

Els resultats obtinguts de la pèrdua per calcinació per als diferents patrons disponibles es mostren en la Taula 8.11.

Taula 8. 11. Pèrdua per calcinació dels diferents patrons disponibles

Nom patró	Pèrdua per calcinació (%)	Nom patró	Pèrdua per calcinació (%)
1	10,40	12	7,43
2	10,23	13	7,96
3	10,66	14	7,48
4	10,37	15	6,98
5	10,25	16	6,79
6	9,72	17	7,60
7	10,46	18	7,41
8	10,36	19	8,91
9	9,43	20	7,07
10	7,62	21	7,01
11	8,94		

La pèrdua per calcinació del clínker és inferior al 1%. Per tant, en la taula anterior, es pot observar que els diferents patrons han estat hidratats ja que tenen una pèrdua per calcinació molt elevada.

Es recalculen les concentracions de tots els patrons amb aquesta pèrdua per calcinació i es duu a terme el calibrat amb una relació mostra/fundent 1,4g/7g. Amb aquest calibrat, s'obtenen les desviacions estàndard que s'observen en la Taula 8.12. Per dur a terme aquestes repetibilitats s'utilitzen les mateixes perles preparades anteriorment amb la relació mostra/fundent 1,4g/7g.

Taula 8.12. Resultat de la repetibilitat de les perles de clínker 1,4g/7g (mateixa mostra)

Perla	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
1	61,57	19,77	4,71	3,58	2,45	2,47	0,52	0,096	0,007
2	61,81	19,84	4,71	3,58	2,46	2,46	0,52	0,097	0,008
3	62,60	19,51	4,66	3,58	2,46	1,23	0,53	0,097	0,008
4	61,40	19,44	4,65	3,61	2,41	0,99	0,54	0,096	0,009
5	61,16	19,62	4,69	3,64	2,42	1,50	0,54	0,096	0,008
6	60,78	19,49	4,66	3,65	2,40	1,21	0,54	0,096	0,009
7	60,58	19,55	4,64	3,66	2,39	1,18	0,53	0,098	0,009
8	62,12	19,73	4,72	3,67	2,46	1,95	0,52	0,097	0,007
9	62,57	19,67	4,66	3,65	2,49	2,17	0,52	0,097	0,009
10	60,57	19,35	4,60	3,57	2,40	0,92	0,54	0,096	0,009
Mitja	61,52	19,60	4,67	3,62	2,43	1,61	0,530	0,097	0,008
Desv. est.	0,76	0,16	0,037	0,039	0,034	0,60	0,0094	0,0007	0,0008

Com que la repetibilitat continua sense ser la esperada, es creu que pot ser degut a dos factors. El primer factor és que possiblement el temps de fusió no és suficientment gran per dissoldre la mostra i el segon factor és que pot haver-hi una possible pèrdua de material i/o fundent en el procés de fusió

Per estudiar el primer factor, s'ha dut a terme un nou calibrat de clínker amb relació 1,4g/7g amb el programa proposat per Spex, però les rectes de calibratge no milloren respecte al calibrat realitzat amb el programa optimitzat amb relació 1,4g/7g.

A més, mitjançant una lupa de 80 augments s'ha verificat que no hi havia material no dissolt en les perles del calibrat de clínker amb relació 1,4g/7g, tant amb el programa proporcionat per Spex com amb el programa optimitzat.

I, finalment, s'ha estudiat la possible pèrdua de material i/o fundent en el procés de fusió. Per fer-ho, s'han pesat les 21 perles dels diferents patrons dels tres calibrats de clínker realitzats per veure si tenien el pes corresponent i s'ha comprovat que a mesura que augmenta la relació mostra/fudent es perd més pes.

Es creu que aquests resultats obtinguts són deguts a la pèrdua de material, principalment de sulfat, ja que segons Claisse⁹, quan hi ha una elevada concentració d'aquest component, hauria d'haver-hi una major proporció de LiM en el fundent per poder retenir-lo.

En la Figura 8.18 es pot observar que els patrons realitzat amb la menor proporció de mostra (1g/6g) són els que menys perden. A més, les pèrdues de pes de les perles amb relació mostra/fundent 1g/6g estan entre el 10% i el 12%, és a dir, valor propers a les pèrdues per calcinació obtingudes.

Per tant, es demostra que existeix una relació directa entre el %SO₃ present a la mostra i la pèrdua de pes de la perla, aquells patrons amb una concentració més elevada de sulfat perden més pes que aquells que tenen una baixa proporció de sulfat. Com a conseqüència d'aquest fet, s'obre una nova línia d'investigació per veure quina és la causa de la variació de pes en la realització de les perles de clínker.

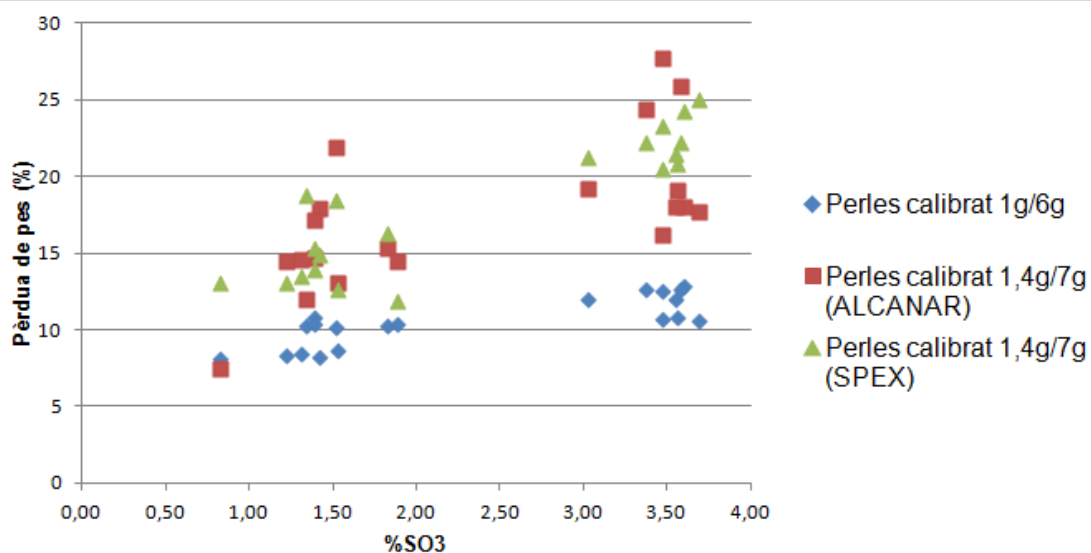


Figura 8.18. %SO₃ dels patrons de clínker respecte a la pèrdua de pes de la perla

Els diferents pesos de les perles es mostren en l'Annex 4.

9. Discussió dels resultats

Un cop recopilades totes les dades de les diferents repetibilitats dels calibrats de la farina de cru i de clíncer es procedeix a l'anàlisi de les dades.

9.1. Calibrat de la farina de cru

En la Figura 9.1 es poden observar les desviacions estàndard, dels diferents elements analitzats de la mostra de farina de cru, amb el calibrat de pastilla premsada, amb el calibrat de perles amb una relació mostra/fundent 1g/6g i amb el calibrat de perles amb una relació mostra/fundent 1,4g/7g.

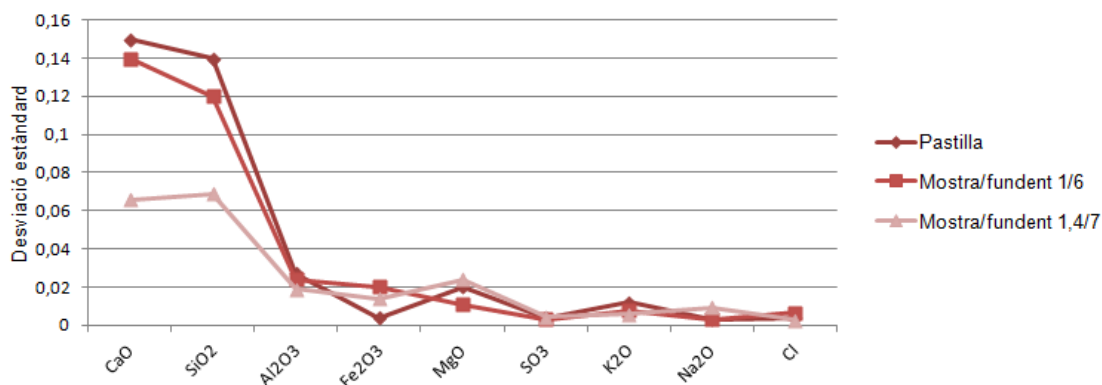


Figura 9. 1. Desviacions estàndard dels diferents elements dels calibrats

Comparant els resultats de les desviacions estàndard obtingudes amb el calibrat de pastilla premsada i amb el calibrat de perla amb una relació mostra/fundent 1g/6g, es pot observar que els valors són del mateix ordre de magnitud i, per tant, la precisió de mesura del calibrat de perla no millora significativament en front a la pastilla.

En canvi, si es comparen els resultats de les desviacions estàndard obtingudes amb el calibrat de pastilla premsada i amb el calibrat de perla amb una relació mostra/fundent 1,4g/7g, es pot concloure que les desviacions estàndard, dels elements majoritaris, del calibrat de perla són significativament més petites degut a l'augment d'intensitat que dóna l'equip de FRX com a conseqüència de l'augment de la concentració de la mostra.

Per tant, com la precisió de mesura millora en gran mesura, aquest és el calibrat considerat definitiu per a la mostra de cru (relació 1,4g/7g). A més, cal dir que tots els valors de les desviacions estàndard obtinguts amb aquest calibrat estan per sota dels límits establerts per la norma UNE-EN 196-2:2014¹².

La taula corresponent als valors límits de les desviacions estàndard establerts per la norma UNE-EN 196-2:2014 es troben en l'Annex 5.

9.2. Calibrat del clíner

En la Figura 9.2 es poden observar les desviacions estàndard, dels diferents elements analitzats de la mostra de clíner, amb el calibrat de pastilla premsada, amb el calibrat de perles amb una relació mostra/fundent 1g/6g i amb el calibrat de perles amb una relació mostra/fundent 1,4g/7g.

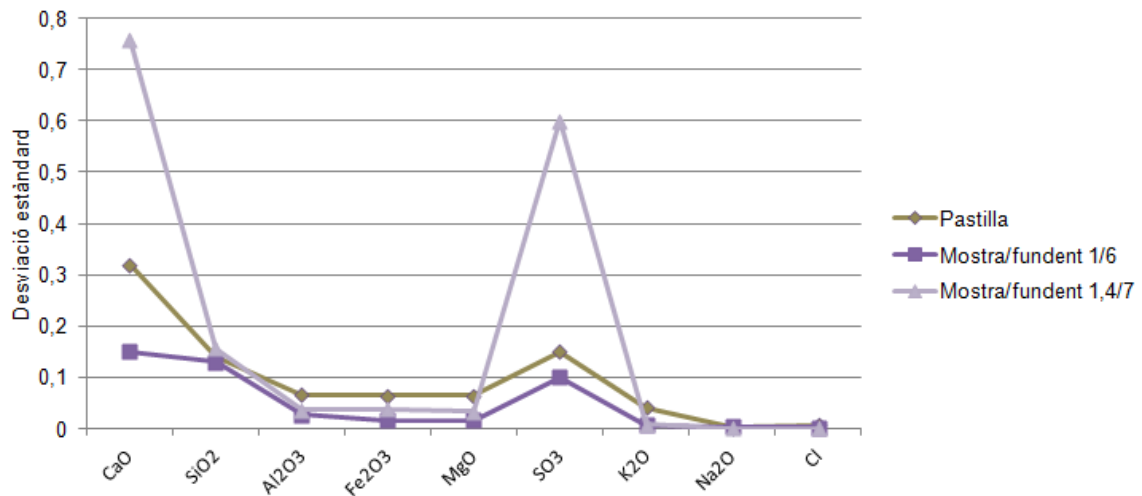


Figura 9. 2. Desviacions estàndard dels diferents elements dels calibrats

Les repetibilitats del mètode de formació de perles amb relació mostra/fundent 1,4g/7g no milloren ni respecte al calibrat amb relació 1g/6g ni respecte al calibrat de la pastilla. Aquesta relació mostra/fundent és més elevada que en la farina de cru 1,4g/7g ja que el clíner no perd part de la seva massa en escalfar-lo com la farina de cru (la farina de cru perd un 35% de massa) degut a que ha estat prèviament calcinat al forn a 1500°C aproximadament. Per tant, s'arriba a la conclusió que la relació 1,4g/7g en la farina de cru és equivalent a la relació 1g/6g en el clíner.

En la figura anterior, es pot veure que la desviació estàndard de les perles amb relació mostra/fundent 1g/6g millora respecte a la pastilla, encara que les diferències no són tan notables com en el cas de la farina de cru. Tot i així, cal dir que tots els valors de desviacions estàndard obtinguts amb aquest calibrat són vàlids ja que estan per sota dels límits establerts per la norma UNE-EN 196-2:2014¹².

10. Conclusions

As a result of the research work, it concludes that the optimal grinding time for the clinker is 2 minutes.

On the other hand, after studying different melting temperatures, 1050 °C is the temperature that allows obtaining a correct conformation of the beads.

Also, it had been shown that 8 minutes time of beads fusion is enough using the conditions of the 1050 °C program to dissolve the raw material and the clinker in 67% LiT / 34% LiM

What is more, it is obtained that there is a relationship between the percentage of SO₃ in the clinker and the percentage of lost sample after the melting bead.

Last but not least, a good conformation of the beads and a good accuracy of the results are obtained for raw-material using flux-to-sample ratio 1,4g/7g and for clinker using flux-to-sample ratio 1g/6g using the optimized program and the Spex one.

11. Bibliografía

- 1 Producción de cemento en el mundo
<http://www.cementosinka.com.pe/noticia-produccion-de-cemento-en-el-mundo> (Abril 20, 2017).
- 2 Hydraulic Cement: World Production, By Country
http://www.indexmundi.com/en/commodities/minerals/cement/cement_t22.html (Abril 21, 2017).
- 3 Kelly, T. D.; Matos, G. R. United States & World Cement Production 1900-2010.
(<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/index.html#myb>) (Abril 20,2017).
- 4 U.S. and world cement production 2016 | Statistic
<https://www.statista.com/statistics/219343/cement-production-worldwide/> (Abril 23, 2017).
- 5 Molera, P.; Anglada, M. J. *Introducción a La Ciencia E Ingeniería de Los Materiales*, Tercera ed.; Editorial Reverté S.A: Barcelona, 1995
- 6 Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. UNE-EN 197-1.
- 7 Labahn, O. *Prontuario Del Cemento*; Ed.; Prof. Dr. JOSE CALLEJA CARRETE, ALBERTO VIRELLA BLODA: Barcelona, 1985.
- 8 Brouwer, P. *Theory of XRF: Getting Acquaintance with the Principles*, First edit.; PANalytical B.V: The Netherlands, 2003.
- 9 Claisse, F.; Bouchard, J. *Physics and Chemistry of Borate Fusion*, Third edit.; Bouchard, B., Boivin, M., LeMay, P.-E., Eds.; Katanax: Québec QC Canada, 2016.
- 10 Katanx inc. *Katanax X-300 X-Fluxer: User'smanual*: Quebec QC Canada, 2016.
- 11 Métodos de ensayo de cemento. Análisi químico. Determinación del óxido de calcio libre. Método del etilenglicol. UNE 80243:2014.
- 12 Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cemento. UNE-EN 196-2:2014.

12. Annexos

Annex 1. Familia de ciments comuns segons la normativa Europea.

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa ^{1) 5)}											Componente minoritarios				
			Clinker K	Escala de homo alto S	Humo de Silice D ²⁾	Componentes principales					Caliza ³⁾		Esquistos calcinados T					
						Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V	Calizas volantes W	L	LL							
CEM I	Cemento pórtland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM I/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM I/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM I/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM I/A-P	80-94	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM II	Cemento pórtland con puzolana	CEM II/B-P	65-79	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-V	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5	
CEM III	Cemento pórtland con caliza	CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5		
		CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5		
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5		
		CEM II/A-M	80-88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM II/B-M	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM III/A	35-64	38-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV	Cemento puzolánico ³⁾	CEM IV/A	65-89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM IV/B	45-64			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM V/A	40-64			18-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM V	Cemento compuesto ³⁾	CEM V/B	20-38	31-49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	

1) Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento).

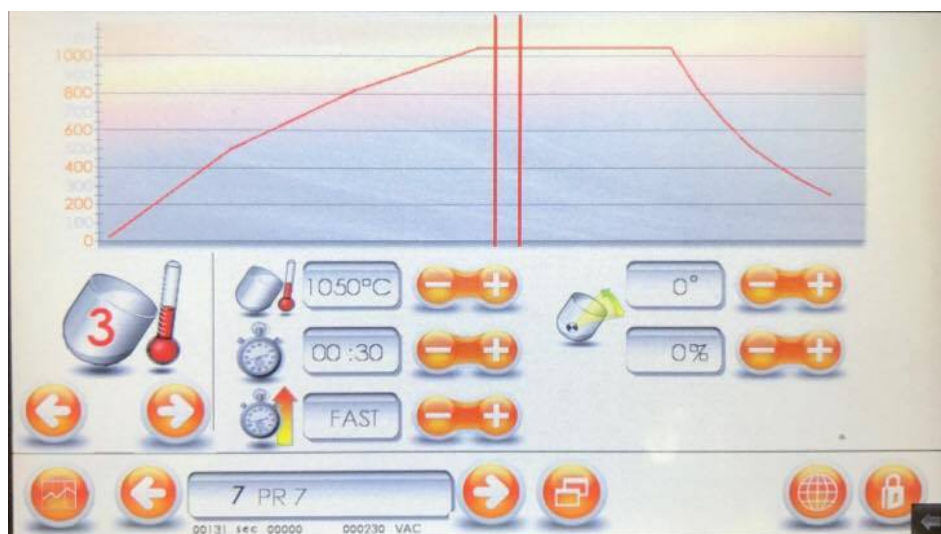
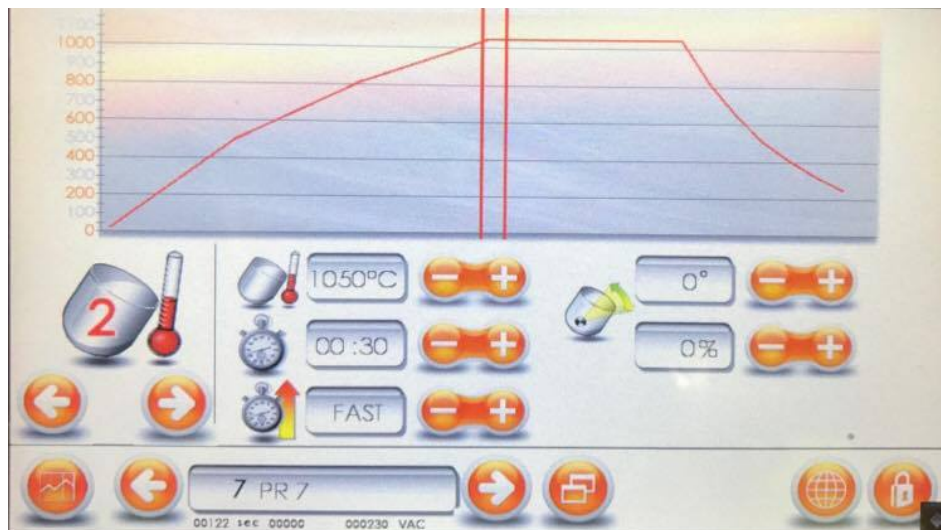
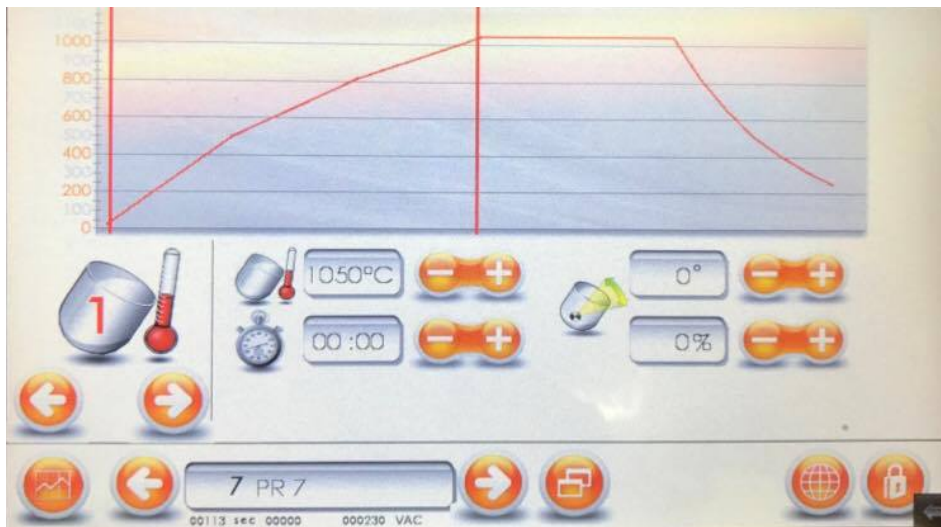
2) El porcentaje de humo de silice está limitado al 10%.

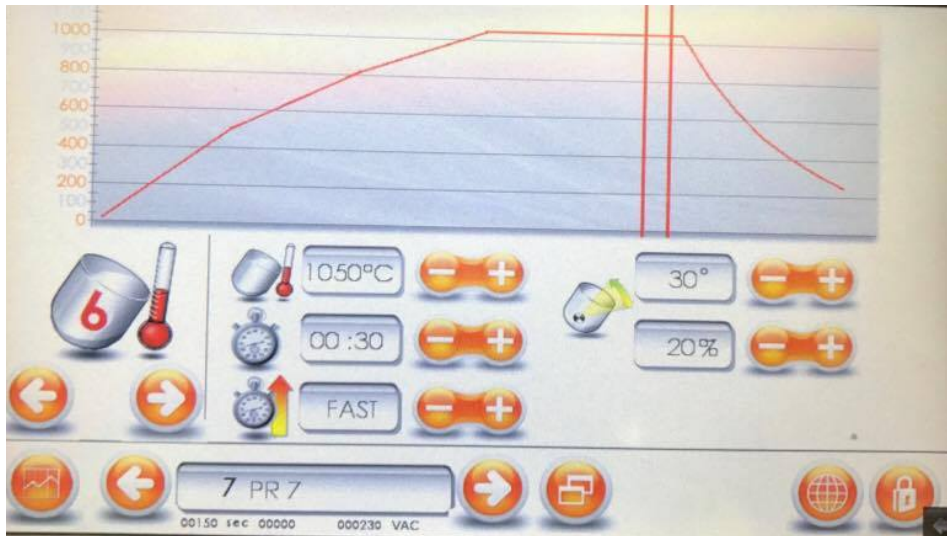
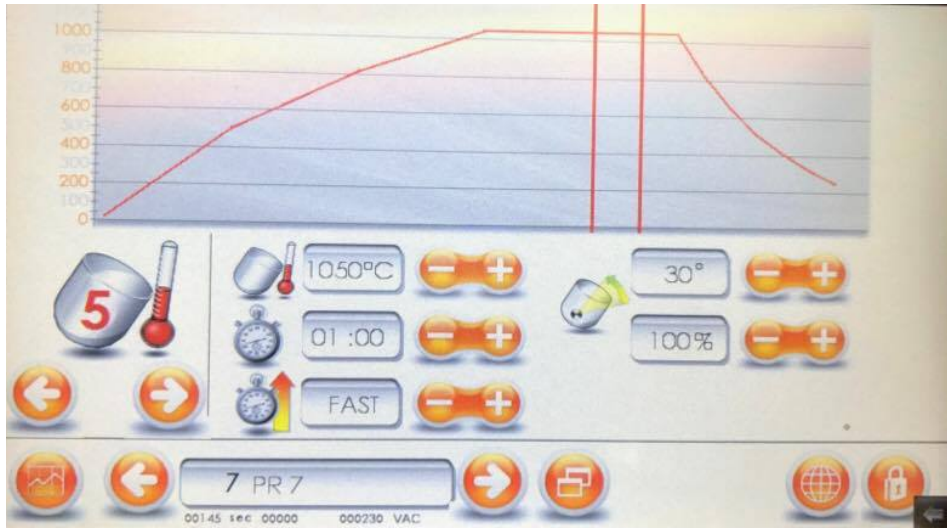
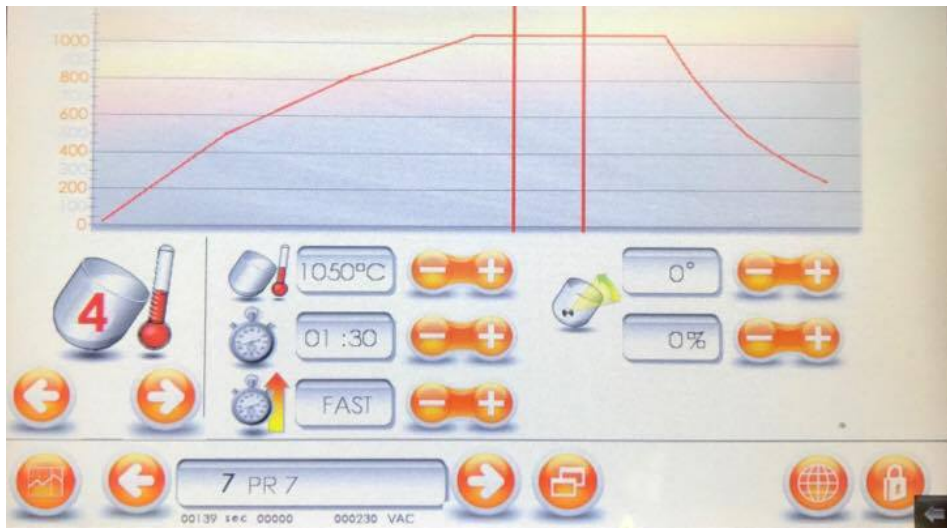
3) En cementos pórtland compuestos, CEM III/A-M y CEM III/B-M, en cementos puzolánicos, CEM IV/A y CEM IV/B, y en cementos compuestos, CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clinker deben ser declarados en la designación del cemento (véase el apartado A1.1.2).

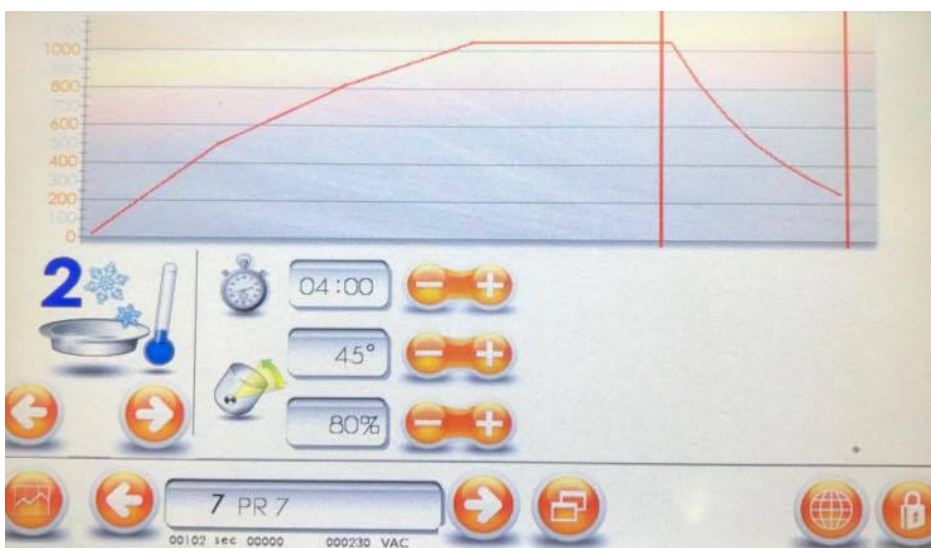
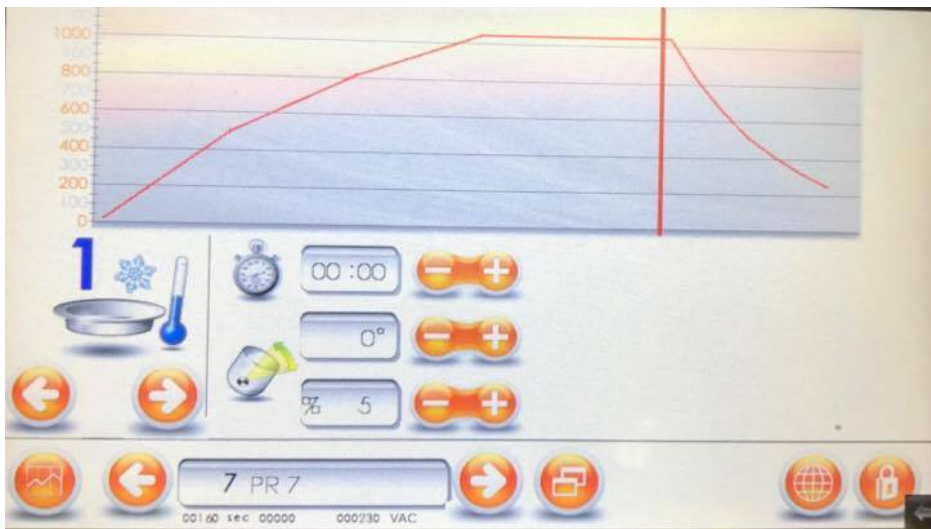
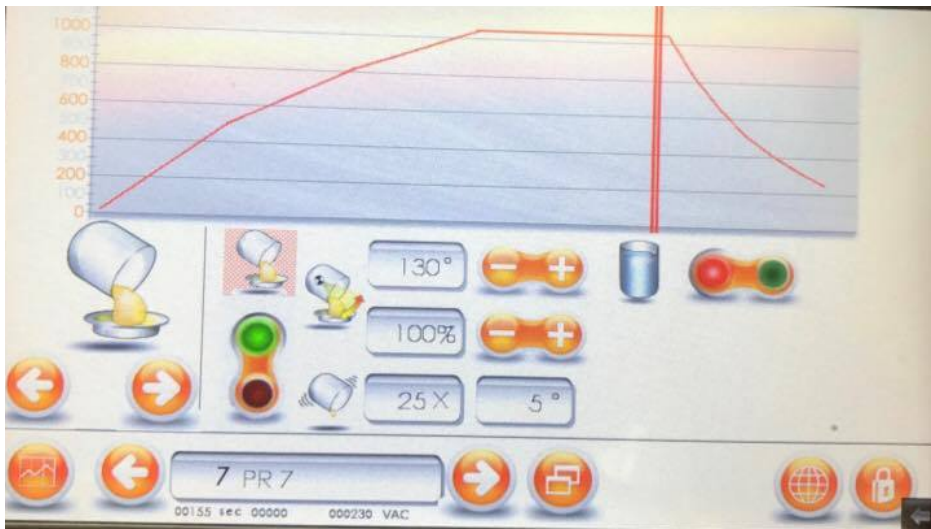
4) El contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme a la norma UNE-EN 13639, será inferior al 0,20% en masa para calizas LL, o inferior al 0,50% en masa para calizas L.

5) Los requisitos para la composición se refieren a la suma de todos los componentes principales y minoritarios adicionales. Se sobrentiende que el cemento final es la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales más el sulfato de calcio necesario y cualquier aditivo.

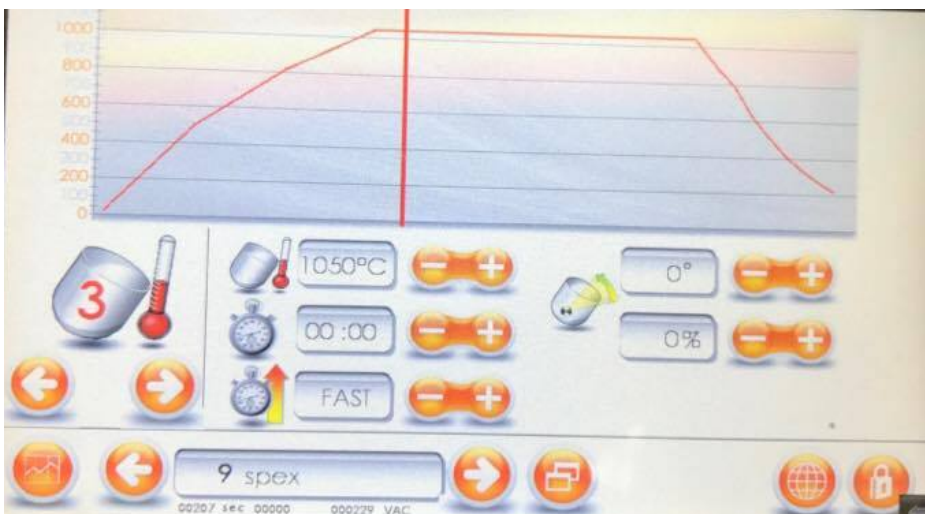
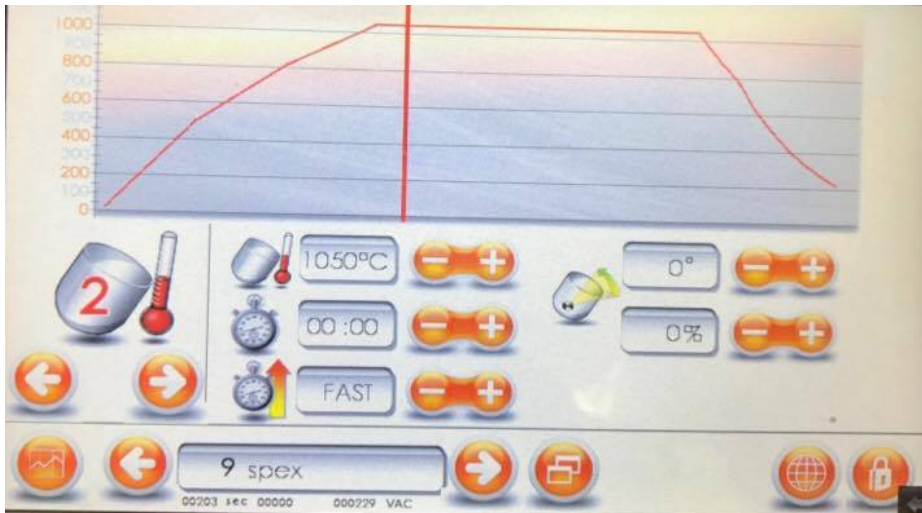
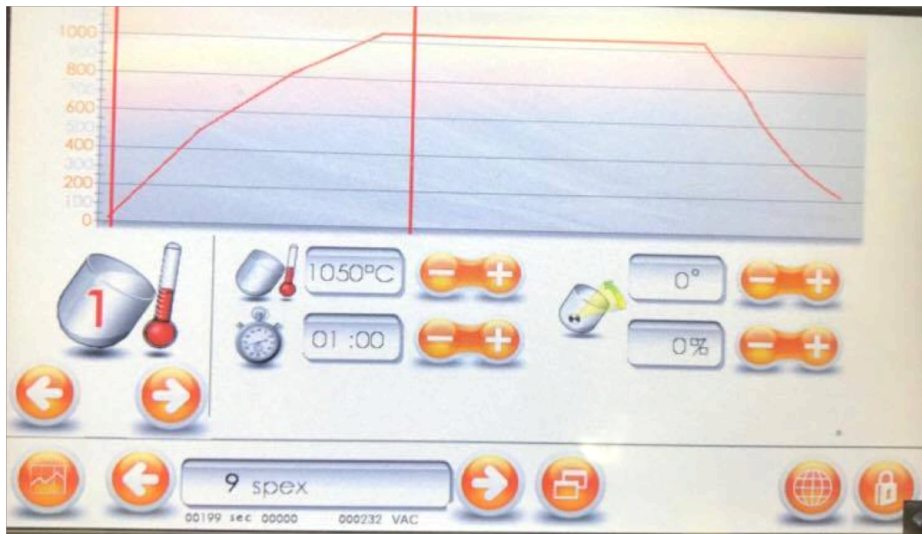
Annex 2. Programa optimitzat

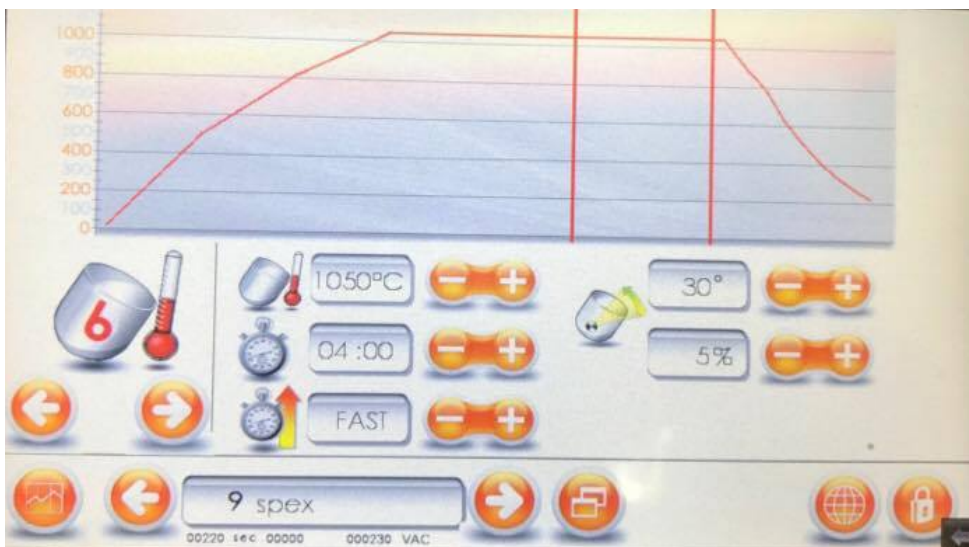
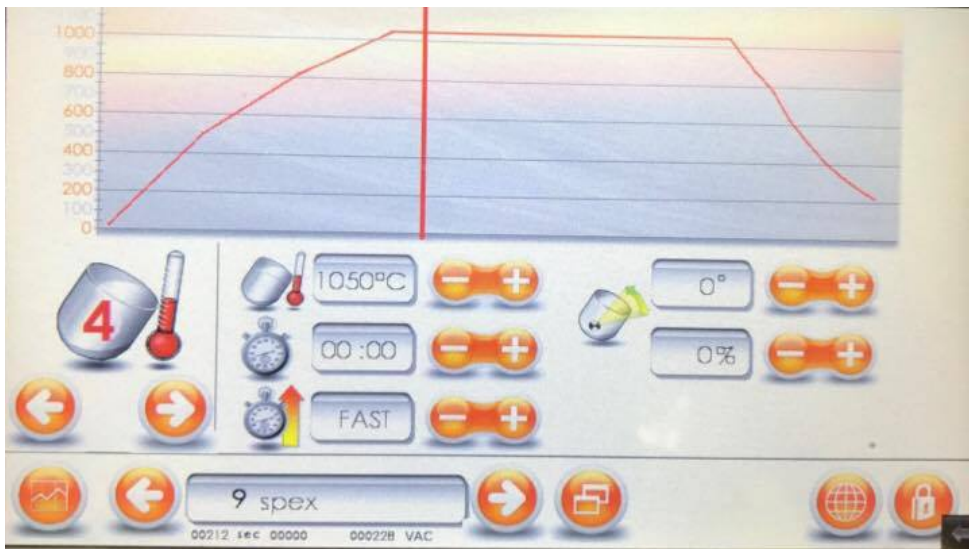


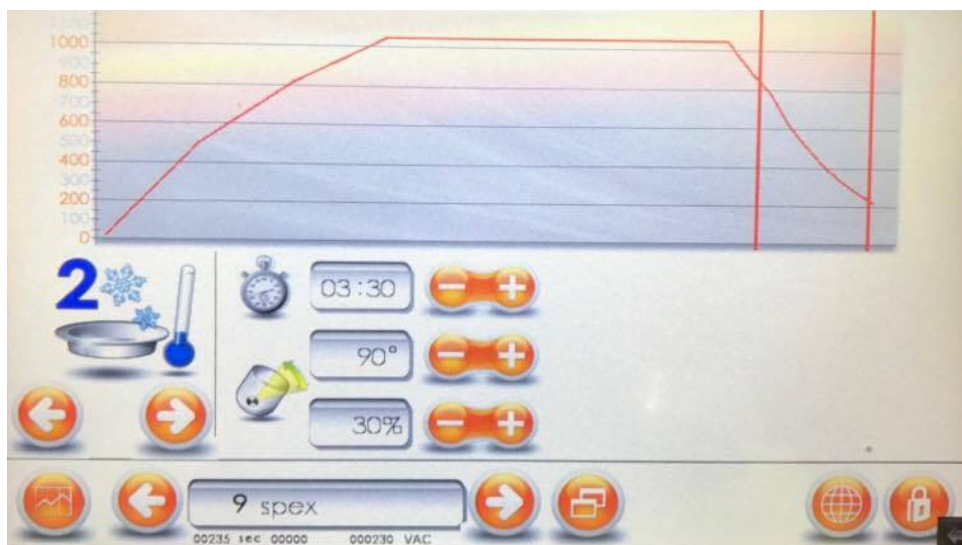
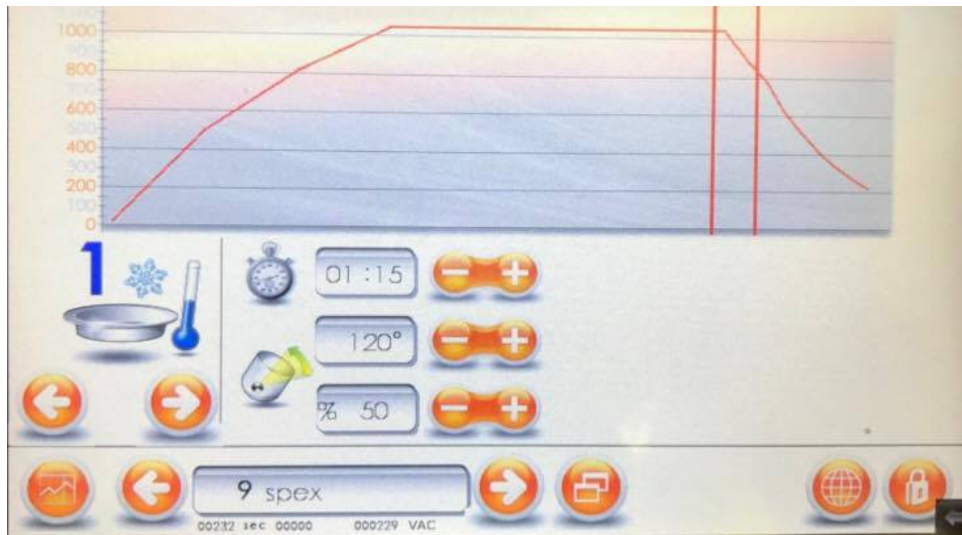
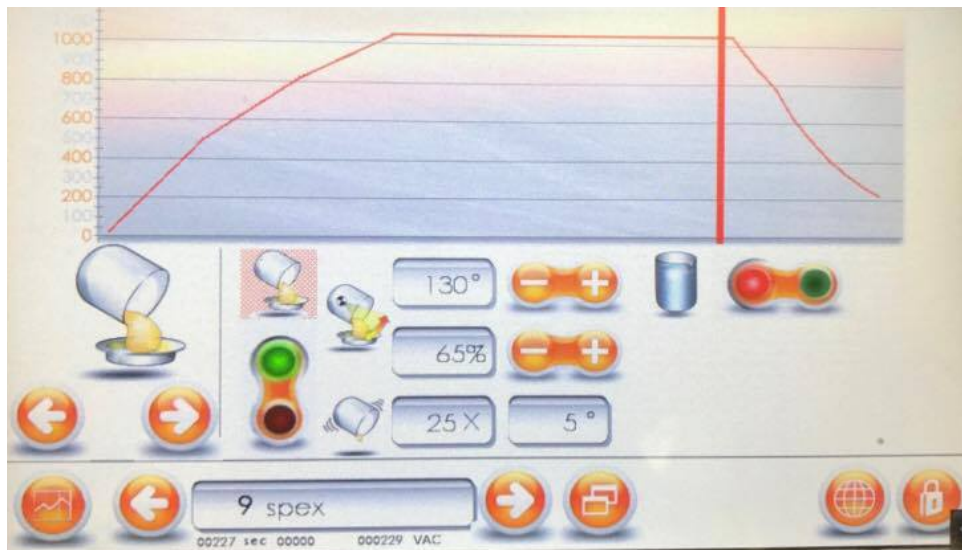




Annex 3. Programa proporcionat per Spex







Annex 4. Pesos de les perles de clínker pels diferents calibrats

Número patró	Pes perles patrons clínker calibrat 1g/6g (g)			Pes perles patrons clínker calibrat 1,4g/7g (ALCANAR) (g)			Pes perles patrons clínker calibrat 1,4g/7g (SPEX) (g)			Pèrdua en pes de la mostra (%)
	Pèrdua en pes de la mostra (%)	Concentració de SO3	Pes perles patrons clínker calibrat 1,4g/7g (ALCANAR) (g)	Concentració de SO3	Pèrdua en pes de la mostra (%)	Pes perles patrons clínker calibrat 1,4g/7g (SPEX) (g)	Concentració de SO3	Pèrdua en pes de la mostra (%)		
1	6,87	3,37	12,68	8,16	3,37	24,41	8,18	3,37	22,2	
2	6,89	3,47	10,67	8,12	3,47	27,69	8,17	3,47	23,3	
3	6,89	3,57	10,84	8,21	3,57	19,09	8,19	3,57	20,84	
4	6,67	3,60	32,9	8,22	3,60	18,04	8,16	3,60	24,23	
5	6,88	3,55	12,02	8,22	3,55	18,04	8,19	3,55	21,46	
6	6,89	3,69	10,61	8,22	3,69	17,67	8,33	3,69	6,52	
7	6,87	3,58	12,68	8,14	3,58	25,88	8,18	3,58	22,2	
8	6,87	3,47	12,54	8,24	3,47	16,19	8,20	3,47	20,46	
9	6,90	1,52	10,19	8,18	1,52	21,89	8,22	1,52	18,44	
11	6,90	1,83	10,3	8,25	1,83	15,32	8,24	1,83	16,35	
12	6,90	1,34	10,3	8,28	1,34	11,95	8,21	1,34	18,77	
13	6,89	1,39	10,75	8,25	1,39	14,71	8,26	1,39	13,92	
14	6,92	1,42	8,26	8,22	1,42	17,92	8,25	1,42	14,89	
15	6,91	1,53	8,67	8,27	1,53	13,04	8,27	1,53	12,58	
16	6,92	1,31	8,39	8,25	1,31	14,58	8,27	1,31	13,5	
17	6,90	1,39	10,33	8,23	1,39	17,11	8,25	1,39	15,35	
18	6,92	1,22	8,33	8,26	1,22	14,48	8,27	1,22	13,04	
19	6,88	3,03	12,03	8,21	3,03	19,24	8,19	3,03	21,23	
20	6,92	0,83	8,13	8,33	0,83	7,41	8,27	0,83	13,03	
21	6,90	1,89	10,39	8,26	1,89	14,44	8,28	1,89	11,85	
Mitjana			11,55			17,46			17,21	

Annex 5. Límits de repetibilitat per a la validació de les anàlisis

Valor medio del elemento % fracción en masa	Límite de repetibilidad para una prestación "normal" % fracción absoluta en masa	Límite de repetibilidad para una prestación "experta" % fracción absoluta en masa
0 a 0,49	0,057	0,023
0,50 a 0,99	0,080	0,032
1,00 a 1,99	0,110	0,044
2,00 a 3,99	0,135	0,054
4,00 a 4,99	0,155	0,062
5,00 a 6,99	0,172	0,069
7,00 a 9,99	0,202	0,081
10,00 a 14,99	0,240	0,096
15,00 a 19,99	0,290	0,116
20,00 a 24,99	0,335	0,134
25,00 a 29,99	0,372	0,149
30,00 a 34,99	0,405	0,162
35,00 a 39,99	0,437	0,175
40,00 a 44,99	0,465	0,186
45,00 a 49,99	0,492	0,197
50,00 a 54,99	0,517	0,207
55,00 a 59,99	0,542	0,217
60,00 a 64,99	0,565	0,226
65,00 a 69,99	0,587	0,235
70,00 a 74,99	0,610	0,244
75,00 a 79,99	0,630	0,252
80,00 a 100	0,650	0,260

NOTA Todos los valores de repetibilidad se expresan en base fundida, es decir, en muestras sin pérdida por calcinación.