

REPLANTEAMIENTO DE LAS ECUACIONES DE BOGUE EN EL CÁLCULO MINERALÓGICO DEL CLINKER PARA UNA CEMENTERA COLOMBIANA

ADAPTATION OF BOGUE'S EQUATIONS TO MINERALOGICAL ESTIMATE OF THE CLINKER FOR A COLOMBIAN CEMENT FACTORY

JORGE IVÁN TOBÓN

Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Escuela de Geociencias y Medio Ambiente, jitobon@unal.edu.co

FREDY LÓPEZ

Ingeniero Geólogo, Universidad Nacional de Colombia

Recibido para revisar julio 28 de 2006, aceptado noviembre 14 de 2006, versión final diciembre 01 de 2006

RESUMEN: Las ecuaciones de Bogue fueron creadas para calcular el porcentaje de las fases minerales del clinker asumiendo que las materias primas utilizadas tienen una pureza del 100% y que las reacciones son completas, lo cual no ocurre. Esto ha llevado durante años a las cementeras a sobrevalorar o subvalorar dichos porcentajes.

Durante ocho meses se estuvo monitoreando el clinker producido por una cementera colombiana en sus dos principales hornos, al cual se le cuantificaron las fases mineralógicas mediante petrografía de luz reflejada con estimación volumétrica por conteo de puntos. A su vez los porcentajes mineralógicos se calcularon por el método tradicional de las Ecuaciones de Bogue y se hizo una comparación sistemática de los resultados obtenidos y se encontró que el método químico (Bogue) subestima la producción de minerales en el clinker de esta cementera hasta en un 5%.

Basados en las ecuaciones originales se presenta una modificación de éstas, especialmente en sus coeficientes. Se obtuvo un juego de ecuaciones para el material producido en cada horno y luego cada uno se validó con los datos del horno contrario. Se implementó el que mejor ajuste estadístico tuvo.

PALABRAS CLAVE: ecuaciones de Bogue, petrografía de clinker

ABSTRACT: The Bogue's equations were created to calculate the clinker minerals phases percentage, but these were created assuming that raw materials had a 100% purity and that the reactions are complete, this had made that cement factories to overvalue or sub-value these percentages during many years.

The clinker produced from a Colombian cement factory during eight months was monitoring in their two main kilns, the mineralogical phases were count to obtain quantitative information by volumetric estimation with a reflected light microscope. In same time, the mineralogical percentages were calculated by the Bogue's equations which are traditional methods. A systematic comparison of obtained results was made and it was found that the chemical method (Bogue) underestimates the clinker mineral production in this factory up to 5%.

Based on the original equations a modification of these is presented, especially in their coefficients. A set of equations was obtained for the produced materials in each kiln and then each and everyone were validated with the contrary kiln data. This procedure allowed establishing which equation set had the best statistical adjustment.

KEY WORDS: Bogue's equations, petrography of clinker.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento Pórtland es un producto finamente molido, altamente reactivo y compuesto de clinker, yeso y algunos materiales de adición. El clinker, para cemento gris, es el resultado de la sinterización o fusión parcial de CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 compuestos presentes en las materias primas del cemento (materiales calcáreos y arcillosos). Además, pueden encontrarse óxido de magnesio, álcalis y azufre que son contaminantes indeseables en la producción de cemento (López y Tobón, 2004).

Los compuestos de las materias primas al ser sometidos a la temperatura de clinkerización (1450°C) en el horno, sufren una serie de transformaciones que dan como resultado la formación de fases “minerales” anhidras que son los constituyentes esenciales del clinker, en sentido estricto estas fases cristalinas no son minerales, ya que son artificiales, pero industrialmente y por comodidad se les llama minerales. Las principales fase en el clinker son: alita ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C3S), belita ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, C2S) que son el equivalente a los fenocristales en una roca porfírica y están embebidos en una matriz normalmente vítrea constituida por aluminatos tricálcicos (celita – C3A) y ferroaluminatotetracácico (ferrita – C4AF). Además, pueden estar presentes cristales de cal libre, periclusa y sulfatos alcalinos, entre otros (Tobón y López, 2001).

La cantidad de las diferentes fases minerales dentro del clinker depende de factores como: características y dosificación de las materias primas (módulos), temperatura y tiempo de residencia en el horno y velocidad de enfriamiento. Las proporciones, la cristalinidad y la textura de estos mineraloides en el clinker 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 cuantificarlos con precisión. Para su cuantificación se han desarrollado métodos tales como la Difracción de Rayos – X (ASTM C 1365-98), químico – Cálculo Potencial de Bogue (ASTM C 150-94; Clark, 2002) y microscopía óptica (Holderbank, 1975; Calderon, 1977;

Fundal, 1979; Camara, 1988; Rodríguez, 1991; Arenas, 1997; Campbell, 1999; Tobón y López, 2001; López y Tobón, 2004). Este último, se realiza mediante conteo manual de puntos (ASTM C 1356M-96) o análisis digital de imágenes (García-Márquez et al, 2003).

En Colombia y en el mundo el método clásico de cuantificar los minerales del clinker es usando las ecuaciones propuestas por Bogue hace cerca de un siglo, conocidas como Cálculo Potencial de Bogue (ASTM C150-94). 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). Ellas fueron planteadas así (Ec. 1, 2, 3 y 4):

$$\text{C3S} = 4.071\text{CaO} - (7.6\text{SiO}_2 + 6.718\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.430\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.852\text{SO}_3)$$

$$\text{C2S} = 2.867\text{SiO}_2 - 0.7544\text{C3S}$$

$$\text{C3A} = 2.650\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.692\text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C4AF} = 3.043\text{Fe}_2\text{O}_3$$

Un nuevo campo de acción que se está abriendo para los geólogos en el mundo es en la mineralogía o petrografía de procesos industriales y muy especialmente en las empresas cementeras, donde en muchas de ellas se tienen petrógrafos dedicados a analizar secciones delgadas y pulidas de clinker de manera rutinaria como parte del control de calidad del proceso (López y Tobón, 2004). Un aspecto importante de la petrografía en comparación con el método químico, es que si bien los dos métodos pueden cuantificar los porcentajes de minerales producidos, el primero de forma directa y el segundo indirecta, sólo la petrografía puede describir las relaciones entre los minerales, lo cual permite interpretar todo el proceso productivo (Fundal, 1979; Ono, 1980;

Arenas, 1997; Campbell, 1999; Tobón y López, 2001; López y Tobón, 2004)

2. ESTADO DEL ARTE

Taylor (1997), Glasser (1998) y Lawrence (1998) muestran como algunos investigadores han concluido que los cálculos con las ecuaciones de Bogué 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.

En el mundo, se han realizado variaciones a las ecuaciones 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 Cromy (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 (Lawrence, 1998) mostrando que el problema es propio de cada planta. En Colombia no se conoce la existencia de esta clase de modificación en ninguna cementera, siendo esta la primera.

Autores como Crumbie, Walenta & Füllman (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, cluster, 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 et al, 2003).

3. METODOLOGÍA

En una cementera colombiana se tomaron 64 muestras puntuales de clinker, provenientes de dos hornos, cubriendo un período de tiempo ocho meses. De cada una de las muestras se conocían los módulos (relaciones entre los óxidos principales) con los que fue dosificado y el estimativo de fases minerales por medio de las ecuaciones de Bogue.

A todas las muestras se les cuantificaron los contenidos mineralógicos a partir del conteo de 2.000 puntos, haciendo barridos horizontales de 1.5 μm y verticales de 2.0 μm , sobre secciones pulidas atacadas con Nital al 2% por 10 segundos (Kihara, 1984). Los pulidos se observaron en un microscopio petrográfico convencional con un objetivo de 20x. Completado el conteo de puntos, se realizaron los cálculos de los porcentajes volumétricos de cada uno de los componentes utilizando las relaciones propuestas por Campbell (1999).

Para el ajuste de las modificaciones sugeridas se partió de las ecuaciones originales de Bogue y se utilizaron los resultados petrográficos y el paquete estadístico “*STATGRAPHICS PLUS 4.0*” para encontrar los coeficientes que generaran una mejor correlación entre los compuestos presentes en las materias primas y la mineralogía desarrollada durante el proceso de clinkerización, dentro de las variaciones propias de esta cementera.

Inicialmente se generaron ecuaciones para cada horno por separado. Posteriormente, las ecuaciones generadas fueron evaluadas en el horno contrario, es decir, las ecuaciones halladas con los datos del horno 1 se validaron con respecto a los a los del horno 2 y viceversa.

4. RESULTADOS

Del análisis comparativo, entre los porcentajes mineralógicos del clinker obtenidos a partir de la cuantificación petrográfica y de la estimación por el método de Bogue, se encontraron diferencias hasta del 5% entre los valores para estos dos métodos. Esto ha llevado a que la fábrica en cuestión, dado que usa las ecuaciones clásicas de Bogue, subestime la producción mineralógica en su clinker, con el consecuente incremento del consumo energético que esto conlleva (figura 1 y 2).

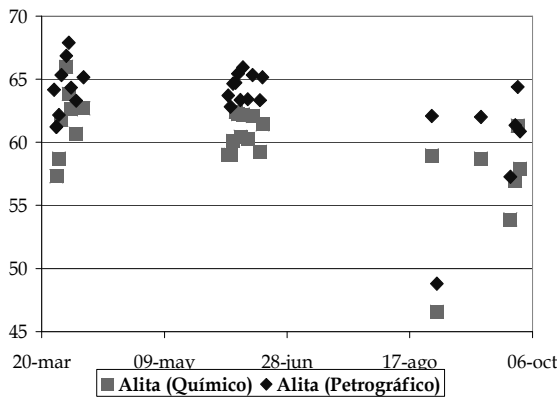


Figura 1. Comparación alita química versus petrográfica
Figure 1. Comparison chemical alite versus petrographic

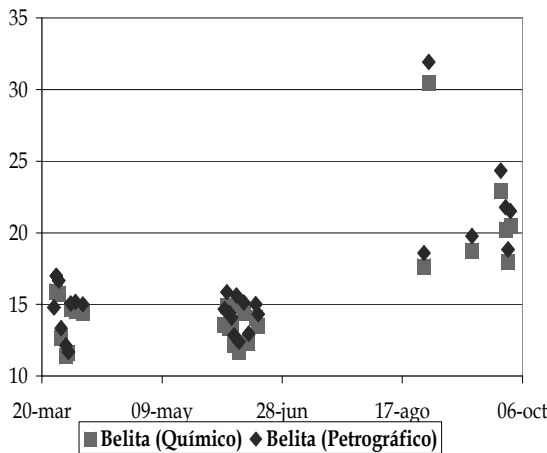


Figura 2. Comparación belita química versus petrográfica
Figure 2. Comparison chemical belite versus petrographic

4.1 Modificación Ecuaciones De Bogue Con Los Resultados Del Horno 1

$$C_3S = 1.67822CaO^* - (2.59365SiO_2 - 1.41406Al_2O_3 - 0.355607Fe_2O_3 + 1.95555SO_3)$$

- Para la alita producida en este horno se tiene:

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.83%.

- Para la belita producida en este horno se tiene:

$$C_2S = 2,83395SiO_2 - 0,683842C_3S$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.67%.

- Para la celita producida en este horno se tiene:

$$C_3A = 2,94914Al_2O_3 - 1,99216Fe_2O_3$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.98%.

- Para la felita producida en este horno se tiene:

$$C_4AF = 3,24762Fe_2O_3$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.98%.

4.2 Modificación Ecuaciones De Bogue Con Los Resultados Del Horno 2

- Para la alita producida en este horno se tiene:

$$C_3S = 2.09736CaO^* - (3.18096SiO_2 + 2.91252Al_2O_3 - 1.38557Fe_2O_3 + 0.952585SO_3)$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.79%.

- Para la belita producida en este horno se tiene:

$$C_2S = 3,01917SiO_2 - 0,751917C_3S$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.75%.

- Para la celita producida en este horno se tiene:

$$C_3A = 2,80281Al_2O_3 - 1,79881Fe_2O_3$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.90%.

- Para la felita producida en este horno se tiene:

$$C_4AF = 3,21512Fe_2O_3$$

Esta ecuación presenta un ajuste del 99.95%.

Con el ánimo de validar las ecuaciones obtenidas con los datos de cada horno, se procede a comparar los porcentajes mineralógicos estimado por estas nuevas ecuaciones, con los datos del horno contrario, contra los porcentajes calculados a través de la petrografía.

4.3 Validación De Las Ecuaciones Obtenidas Para H1 Con Los Datos De H2

Para la alita ($R^2=0.6504$) Figura 3.

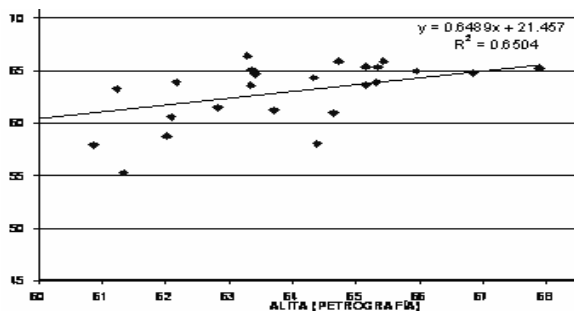


Figura 3. Alita petrográfica Vs. alita química.
Figure 3. Petrographic alite versus chemical alite

Para la belita ($R^2=0.9658$) Figura 4.

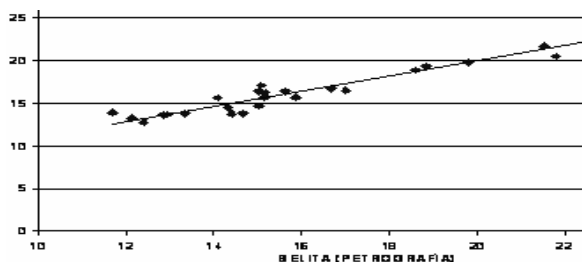


Figura 4. Belita petrográfica Vs. belita química.
Figure 4. Petrographic belite versus chemical belite

Para la celita ($R^2=0.9834$) Figura 5.

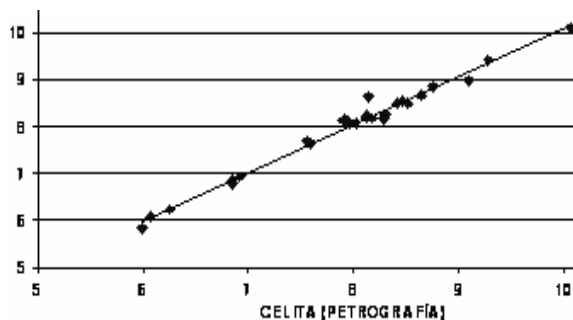


Figura 5. Celita petrográfica Vs. celita química.
Figure 5. Petrographic celite versus chemical celite

La comparación para la felita ($R^2=0.9834$) se tiene en la Figura 6.

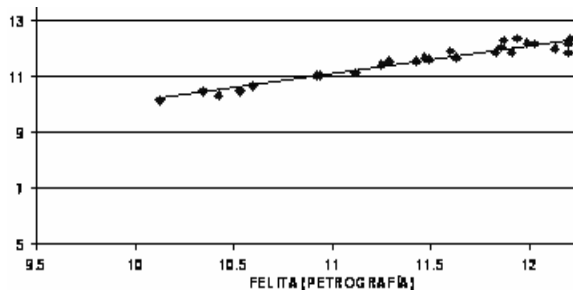


Figura 6. Felita petrográfica Vs. felita química.
Figure 6. Petrographic felite versus chemical felite

4.4 Validación de las Ecuaciones Obtenidas Para H2 con Los Datos de H1

Para la alita ($R^2=0.7554$) Figura 7:

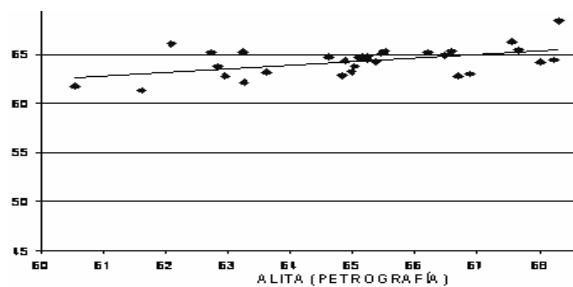


Figura 7. Alita petrográfica Vs. alita química.
Figure 7. Petrographic alite versus chemical alite

Para la belita ($R^2=0.927$) Figura 8.

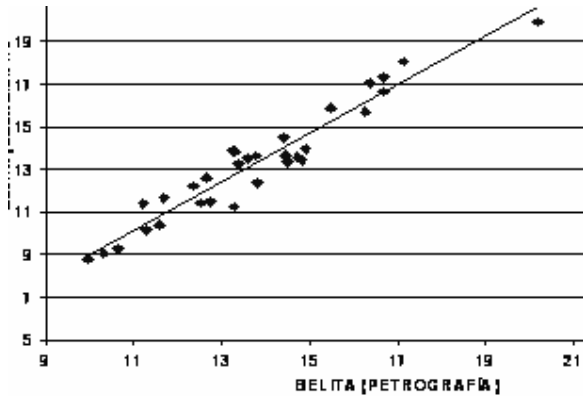


Figura 8. Belita petrográfica Vs. belita química.
Figure 8. Petrographic belite versus chemical belite

Para la celita ($R^2=0.9787$) Figura 9:

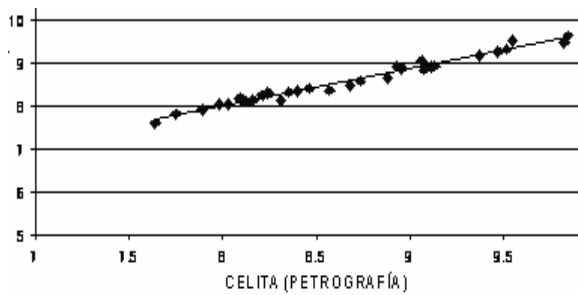


Figura 9. Celita petrográfica Vs. celita química.
Figure 9. Petrographic celite versus chemical celite

Para la felita ($R^2=0.9775$) Figura 10.

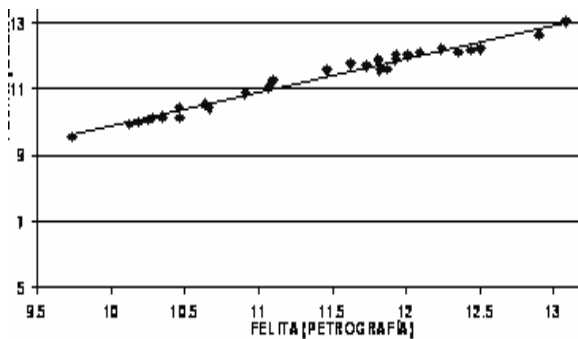


Figura 10. Felita petrográfica Vs. felita química.
Figure 10. Petrographic felite versus chemical felite

En general, todas las ecuaciones presentan buenos ajustes entre los datos petrográficos y los hallados con cada una de éstas (Tabla 1), pero en

este caso las ecuaciones que mejor ajuste tienen son las del horno 2, ya que en todas las figuras presentan R^2 más altos especialmente para la alita; por lo tanto estas son las ecuaciones que se recomiendan para la cementera:

Tabla 1. Comparación de los ajustes para los dos juegos de ecuaciones

Table 1. Comparison of the fits for two sets of equations

Mineral	Ecuación H1 – Datos H2	Ecuación H2 – Datos H1
	R^2	R^2
Alita	0.65	0.75
Belita	0.97	0.93
Celita	0.98	0.98
Felita	0.94	0.98

✓ **Alita:**

$$C_3S = 2.0973 \text{ CaO} - (3.18096 \text{ SiO}_2 + 2.91252 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1.38557 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.952585 \text{ SO}_3)$$

✓ **Belita:**

$$C_2S = 3,01917 \text{ SiO}_2 - 0,751917 C_3S$$

✓ **Celita:**

$$C_3A = 2,80281 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,79881 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

✓ **Felita:**

$$C_4AF = 3,21512 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

5. CONCLUSIONES

A diferencia de la alita, las demás ecuaciones presentan ajustes de R^2 muy altos, en general mayores al 95%, que estadísticamente es un ajuste muy significativo.

El ajuste más bajo presentado por las ecuaciones de la alita, es debido seguramente a las cinco incógnitas presentes. Por lo cual, especialmente para esta fase mineralógica, se requiere de una cantidad más importante de muestras para poder obviar la variabilidad espacio-temporal.

En este caso las ecuaciones que mejor ajuste tienen son las del horno 2, ya que presentan R^2

más altos; por lo tanto estas son las ecuaciones recomendadas para la cementera

La principal recomendación es encontrar para cada cementera sus propios coeficientes para las ecuaciones de Bogue, para que éstas ecuaciones representen mejor la calidad del material que se está produciendo

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Empresa Cementos Argos, Planta Cairo, por su apoyo logístico y económico para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

- [1] ACTIVITY. EN: International Conference On Cement Microscopy (3: 1981: Houston). duncanville : icma, 1981. p.198-210; 395p.
- [2] ARENAS OPORTO, NORMA. Observación microscópica cualitativa del clinker del cemento portland. En: Análisis químico instrumental en la industria del cemento (1997: lima). Asociación de productores de cemento.; sociedad de química del Perú.-- Lima: asocem, 1997. p.91-102; 141p.
- [3] ASTM C150-94. Standard Specification for Portland Cement. ANEXO A1. Calculation of potential cement phase composition. Annual book of ASTM Standard, Vol 4.01
- [4] ASTM C1356M-96. Standard test method for quantitative of phases in Portland cement clinker by microscopical point-count procedure. Annual book of ASTM Standard, Vol 4.01
- [5] ASTM C1365-98. Standard test method for determination of the proportion of phases in Portland clinker using X-ray diffraction analysis. Annual book of ASTM Standard, Vol 4.01
- [6] CALDERÓN, FELIPE. Resumen de microscopía de clinker Medellín. s.e, 1977. 16p.
- [7] CAMARA, JOSÉ ROBERTO. Análise microscopica de clinker. Boletín informativo de microscopia Sao Paulo, 1988. - no.16; p.7-9.
- [8] CAMPBELL, DONALD H. Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker. PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. 2.ed.1999.
- [9] CLARK, MICHAEL. Bogue vs Chromy. International cement review. 2002.
- [10] Curso De Microscopia De Clinker. Associacao Brasileira de Cimento portland. Río de Janeiro, 1976. 23p.
- [11] CUMBRIE, A.; WALENTA, G. & FÜLLMAN. Where is the iron? Clinker microanálisis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques. Cement and Concrete and Research 36. 2006. 1542 – 1547.
- [12] FUNDAL, ERLING. Microscopy of cement raw mix and clinker. Reporte interno de la F.L.Smidth sobre química del cemento, #25. Copenhagen, Denmark. 1979. 15p.
- [13] GARCÍA-MÁRQUEZ, J.M.; ANTÓN, N.; GAMBOA, R.; MARTÍNEZ, M. A. & VELASCO, F. Automatic quantification of phases and mechanical characterization of materials base don Pórtland clinker modified with silica and alumina additions. Journal of Materials Processing Technology 143. 2003. 286 – 289.
- [14] GLASSER, F. The burning of Portland cement. In: HEWLETT, P. Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. 1998. Pp. 195 – 240.
- [15] HOLDERBANK. Química y mineralogía de las materias primas del cemento: Influencia de las propiedades de las materias primas en el proceso de fabricación del cemento. En: Curso del Cemento Lección 2. Bogotá, 1975. 46p
- [16] KIHARA, YUSHIRO. Ataques químicos: fator importante no estudo microscopico do clinquer. en: boletim informativo de microscopia Sao Paulo, 1984. No. 4; P.4-6.

- [17] LAWRENCE, D. The constitution and specification of portland cements. In: HEWLETT, P. Lea's chemistry of cement and concrete. 4th ed. 1998. Pp. 131 – 194.
- [18] LÓPEZ, F. A y TOBÓN, J. I. Caracterización petrográfica de clinker como método de control de calidad en la producción de cemento. Primer Encuentro Nacional de Ciencia y Tecnología de Materiales. 2004.
- [19] MARCIANO, EVERALDO. Estudio comparativo entre dos resultados obtenidos microscópicamente e pelo metodo de bogue e suas implicacoes Boletim informativo de microscopia Sao Paulo, 1983. No.2; P.2-5.
- [20] ONO, YOSHIO. Microscopical estimation of burning condition and quality of clinker. In: Proceedings of the 7th International congress on the chemistry of cement. Paris, 1980: Vol 2.
- [21] RODRIGUEZ., LUIS FERNANDO. Análisis microscópico del clinker de cemento portland: Boletín ICPC Medellín, 1991. no.53; p.18-23.
- [22] SALAZAR JARAMILLO, ALEJANDRO. Microscopia óptica aplicada al clinker de cemento portland. 1990. Universidad del Valle. Cali.
- [23] TAYLOR, H. F. W. Modification of the Bogue calculation. In: Advances in Cement Research, 1989.
- [24] TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. 2^{da} Ed. Thomas Telford. 1997.
- [25] TOBÓN, J. I. y LÓPEZ, F. “Caracterización petrográfica de algunos clinker Colombianos”. Memorias VIII Congreso Colombiano de Geología. 2001. Manizales.