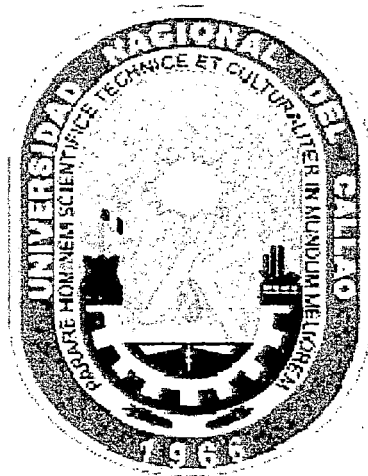


+
660.2
L32c

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



***“CONDICIONES PARA EL USO DE ADITIVO DE
MOLIENDA DE CEMENTO EN UN MOLINO DE BOLAS A
PARTIR DE UNA ÓPTIMA PRE-HOMOGENIZACION”***

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTADO POR

EDUARDO ALBERTO LAZO HINOJOSA

Asesor de Tesis

Ing. Roberto Lazo Camposano

CALLAO – PERU

2011

PROLOGO DEL JURADO

La presente Tesis fue sustentada ante los miembros del JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS, conformado por los siguientes Docentes Ordinarios:

ING. CALDERON CRUZ JULIO CESAR : **PRESIDENTE**

ING. CHAMPA HENRIQUEZ OSCAR MANUEL : **SECRETARIO**

ING. PANANA GIRIO ALBERTO EMILIO : **VOCAL**

ING. ROBERTO LAZO CAMPOSANO : **ASESOR**

*Tal como está asentado en el Libro de Actas de Sustentación de Tesis Libro N° 02, Folio No. 40, Acta N°223, de fecha NUEVE DE MARZO DE DOS MIL ONCE, para optar el **Título Profesional de Ingeniero Químico** en la modalidad de Titulación por Sustentación de Tesis, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047-92-CU de fecha 18 de Junio de 1992 y el Manual de Procedimientos Académicos aprobado por resolución N° 1324-2008-R de fecha 19 de Diciembre de 2008.*

DEDICATORIA

*EL presente trabajo es dedicado a mis padres:
Ing° Roberto Lazo Camposano y a mi Madre Zoila
Hinojosa de Lazo por inculcarme por el camino
correcto y valores suficientes para ser un gran
profesional.*

Agradecimiento

El presente trabajo que he realizado es parte de la gran experiencia obtenida de haber adquirido los conocimientos prácticos en dos empresas de gran importancia a nivel nacional como es Cemento Andino S.A. y Cementos Lima S.A. agradezco a estas 2 empresas por haberme dejado realizar este estudio.

Por otro lado, estoy muy agradecido a mis queridos padres: Ing° Roberto Lazo Camposano y Zolia Hinojosa Alvarado y hermanos por el esfuerzo, cariño y enseñanzas, brindada a mi persona para la culminación de mi carrera profesional.

Así como también a mis profesores de la facultad de Ingeniería Química por haberme permitido recibir sus sabias enseñanzas en los diferentes cursos que para mi será imperecedero.

Gracias a todos Ustedes

Eduardo Alberto Lazo Hinojosa

INDICE

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.1 Presentación	3
1.2 Enunciado del problema	4
1.3 Objetivos de la investigación	4
1.4 Justificación	5
1.5 Antecedentes de la propuesta	6
1.6 Hipótesis	6
1.7 Metodología que se utilizará en la investigación para la tesis	7
II. MARCO TEORICO	8
2.1 Antecedentes	8
2.2 Materia Prima	11
2.2.1 Obtención de la materia prima	11
2.2.2 Composición química de la materia prima	13
2.2.3 Trituración	17
2.2.4 Pre Homogenización	19
2.2.5 Molienda	21
2.2.6 Molienda de crudo	26

2.2.7	Muestreador automático de la cancha de pre	
	Homogenización de caliza	27
2.2.8	Homogenización	32
2.2.9	Intercambiador de calor	32
2.2.10	Harina-cruda para el clinkerizado	37
2.2.11	Horno	37
2.2.12	Combustible	39
2.2.13	Clinkerización	43
2.2.14	Enfriamiento del clinker	47
2.2.15	Molienda de cemento	49
2.2.16	Control de calidad	51
2.3	TIPOS DE CEMENTO	56
2.3.1	Cemento Portland Tipo I	56
2.3.2	Cemento Portland Tipo II	56
2.3.3	Cemento Portland Tipo IV	57
2.3.4	Cemento Portland Puzolanico Tipo I(PM)	58
2.4	ADITIVO DE MOLIENDA	58
2.4.1	Características generales	59
2.4.2	Importancia del aditivo	62
2.4.3	Mecanismo de acción del aditivo	63
2.4.4	Uso adecuado del aditivo	64

III.	MATERIALES EQUIPOS Y METODOS	65
	3.1 Aditivo de molienda	65
	3.2 Instrumentos	65
	3.3 Análisis del aditivo	66
	3.4 Método número 1 para medir la densidad	67
	3.5 Método número 2 para medir la densidad	68
	3.6 Procedimiento para la dosificación del aditivo	69
	3.7 Control del flujo en el tanque	70
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	73
	4.1 Análisis y resultado del muestreador automático	73
	4.1.1 Para el aditivo de molienda	79
	4.2 determinación de la densidad del aditivo	80
	4.2.1 Primer método	80
	4.2.2 Segundo método	80
V.	ESTUDIO ECONOMICO	84
	5.1 Nivel de laboratorio	84
	5.2 Consumo de energía	85
	5.3 Dosificación optima	86
	5.4 Cuadro comparativo de costos	87
VI.	CONCLUSIONES	88
VII.	RECOMENDACIONES	91
VIII.	REFERENCIALES	93
IX.	APENDICE	
X.	ANEXOS	

RESUMEN

El presente trabajo se considera la aplicación de un aditivo como ayudante en la molienda de cemento, este aditivo tiene como característica principal la conductividad y hace que las partículas de cemento en la molienda se repelen unas a otras cargándose algunas positivas y otras negativas, eso a su vez para que no se adhieran a las bolas de acero y no se pierda la eficiencia en la molienda, esta adhesión es un problema en el proceso de molienda de crudo y molienda de cemento, problema en todas las cementeras nacionales del país.

Partiendo de los problemas centrales, el primero relaciona a la identificación de los problemas que involucran la calidad del producto final, y la generación de un buen producto que sea confiable al consumidor, para luego hacer una evaluación de los mismos, corroborando esta falta de dosificación de este aditivo en la molienda se tratara de realizar por métodos experimentales una buena dosificación del aditivo para tener una buena molienda y por ende mejorar la calidad del cemento. Además se debe considerar que la decisión final para la adaptación de esta propuesta siempre queda en manos a los que tomen las decisiones corporativas de una empresa.

INTRODUCCION

Desarrollo principal de esta alta tecnología consiste en incorporar durante la molienda del cemento Pórtland Tipo I, Tipo II un nuevo aditivo complejo muy reactivo con base orgánica. De esta manera, el clinker se tritura en un molino de bolas dosificando el aditivo, yeso y el nuevo aditivo lo que da por resultado un cemento utilizable para la producción de cemento de alto comportamiento.

Es importante señalar que con altos volúmenes de aditivos las cualidades especiales del nuevo aditivo producen un cemento de mejor calidad al ordinario. Pueden usarse también aditivos locales, en tanto la arena, la piedra caliza, la puzolana natural, los materiales volcánicos, la ceniza volante, la escoria granulada de alto horno, y hasta los desperdicios de vidrio o cerámicos pueden ser usados con un bajo costo al emplear aditivos de origen mineral.

Por otra parte, el uso de la escoria granulada de alto horno, le provee de una excelente resistencia al ataque químico y a las altas temperaturas; además de tener una alta resistencia, debido a su baja permeabilidad y a su estructura química.

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

Como sabemos, somos un país de muchos privilegios con respecto a los recursos naturales, es así que contamos con varias empresas dedicadas a la producción del cemento debido a la alta calidad de materia prima que se encuentran en nuestras canteras. En nuestro país, las ventas del cemento se mide con el crecimiento de la población y el desarrollo urbano que van de la mano con la construcción civil en general.

En algunas empresas cementeras, existen deficiencias en la zona de molienda de cemento debido a la adhesión del clinker con yeso a las bolas de acero, dicho suceso hace que la molienda se realice con menos eficiencia en la calidad del producto. Por ello, para disminuir la adhesión de dicho material a las bolas de acero, se pretende dar a conocer una buena dosificación con un aditivo como ayudante en la molienda para que disminuya la adhesión y así obtener una mejoría en la granulometría de la partícula en el interior del molino de bolas.

1.2 ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Problema General

¿Cuáles serán las condiciones de uso más adecuadas del aditivo para la molienda de cemento y contrarrestar la adhesión del material a las bolas de acero?

Sub Problemas

- a) ¿Cómo se da la típica operación de molienda de Clinker en la Industria Cementera ?
- b) ¿Cómo debe ser el acondicionamiento del aditivo para su uso?
- c) ¿Cómo debe ser el almacenamiento del aditivo?

1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

Objetivo General

Establecer las condiciones del uso del aditivo de molienda, en un molino de bolas (circuito cerrado) para contrarrestar la adhesión de clinker más yeso en las bolas de acero.

Objetivos Específicos

- a) Identificar la típica operación de molienda del clinker en las industrias cementeras.
- b) Establecer la forma de acondicionamiento del aditivo para su buen uso en la molienda.
- c) Establecer la forma adecuada para el buen almacenamiento del aditivo.

1.4 JUSTIFICACION

- a) El aditivo es una sustancia exclusivamente para ser utilizado en la molienda, de propiedades y características aceptables por grandes empresas dedicadas a la producción del cemento.
- b) La molienda de cemento es el proceso clave para la obtención de un buen cemento, por eso el aditivo ayudará a mejorar aquellas deficiencias que se presentan en el área de molienda.
- c) En algunas empresas cementeras todavía no se acondiciona un buen ayudante de molienda, lo que origina que el producto terminado no sea el adecuado, este aditivo podrá ser una alternativa de uso para este problema.

1.5 ANTECEDENTES DE LA PROPUESTA

En la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao ni en otra Facultad se ha encontrado una Investigación de este tipo de trabajo para mejorar el rendimiento de un molino de bolas para la industria cementera en nuestro país.

1.6 HIPOTESIS

Hipótesis General

Obteniendo las condiciones adecuadas del aditivo, se mejorará los parámetros de producción con una buena dosificación para obtener un producto aceptable y de calidad.

Hipótesis Específica

- a) La típica operación de molienda de cemento se da en un molino de bolas de acero alimentado por el clinker más yeso, utilizando un aditivo como ayudante de molienda para obtener un mejor rendimiento de partículas.
- b) Para acondicionar el aditivo para su uso, se le diluye con una pequeña cantidad de agua y a una temperatura a condiciones normales.

- c) El aditivo debe ser almacenado en tanques hechos con material de acero inoxidable para soportar la corrosión.

1.7 METODOLOGIA QUE SE UTILIZARA EN LA INVESTIGACION PARA LA TESIS

En la presente investigación desarrollada, se describirá al aditivo y a la óptima pre homogenización de crudo, así como también el método empleado en el análisis para la buena dosificación y posteriormente proceder a los ensayos experimentales e ir variando los parámetros para obtener la metodología de agregar el aditivo al molino de bolas en el área de la molienda de cemento.

II. MARCO TEORICO

2.1 ANTECEDENTES

Desde la antigüedad se emplearon pastas y morteros elaborados con arcilla, yeso o cal para unir estos compuestos para construir edificaciones. Fue en la Antigua Grecia cuando empezaron a usarse rocas volcánicas extraídas de la isla de Santorini, los primeros cementos naturales. En el siglo I a. C. se empezó a utilizar el cemento natural en la Antigua Roma, obtenido en Pozzuoli, cerca del Vesubio. La bóveda del Panteón es un ejemplo de ello. En el siglo XVIII John Smeaton construye la cimentación de un faro en el acantilado de Edystone, en la costa Cornwall, empleando un mortero de cal calcinada. El siglo XIX, Joseph Aspdin y James Parker patentaron en 1824 el *Portland Cement*, denominado así por su color gris verdoso oscuro similar a la piedra de Portland. Isaac Johnson, en 1845, obtiene el prototipo del cemento moderno, con una mezcla de caliza y arcilla calcinada a alta temperatura. En el siglo XX surge el auge de la industria del cemento, debido a los experimentos de los químicos franceses Vicat y Le Chatelier y el alemán Michaélis, que logran cemento de calidad homogénea; la invención del horno rotatorio para calcinación y el molino tubular y los métodos de transportar

hormigón fresco ideados por Juergen Hinrich Magens que patenta entre 1903 y 1907.

Aunque ciertos tipos de cementos que se fraguan y endurecen con agua de origen mineral eran conocidos desde la antigüedad, sólo han sido empleados como cementos hidráulicos a partir de mediados del siglo XVIII.

El término cemento Portland se empleó por primera vez en 1824 por el fabricante inglés de cemento Joseph Aspdin, debido a su parecido con la piedra de Portland, que era muy utilizada para la construcción en Inglaterra. El primer cemento Portland moderno, hecho de piedra caliza y arcillas, calentadas hasta convertirse en carbonilla (o escorias) y después trituradas, fue producido en Gran Bretaña en 1845. En aquella época el cemento se fabricaba en hornos verticales, esparciendo las materias primas sobre capas de coque a las que se prendía fuego. Los primeros hornos rotatorios surgieron hacia 1880. El cemento Portland se emplea hoy en la mayoría de las estructuras de hormigón.

Desde la década de los 80, los aditivos se han hecho un hueco importante en la industria cementera. El aumento de la oferta de este tipo de productos ha causado una reducción de los márgenes comerciales, y en consecuencia, una disminución en los costes de utilización. Esta situación los ha hecho

provechosos prácticamente para cualquier tipo de cemento y bajo cualquier circunstancia en la producción.

La mayor producción de cemento se produce, en la actualidad, en los países más poblados y/o industrializados, aunque también es importante la industria cementera en los países menos desarrollados. La antigua Unión Soviética, China, Japón y Estados Unidos son los mayores productores, pero Alemania, Francia, Italia, España y Brasil son también productores importantes.

En este trabajo se exponen algunas de las claves para la evaluación de los beneficios que se obtienen con el uso de aditivos.

En nuestro medio existen empresas cementeras tales como: Cementos Lima S.A., Cemento Andino S.A., Cementos Pacasmayo. Cementos Yura y otras

2.2 MATERIA PRIMA

Para la elaboración del cemento como producto final, se tiene que realizar una adecuada selección de materias primas, las cuales pasan por un estricto control de análisis y adecuada selección. La base para obtener un buen Clinker es tener una buena calidad de caliza que se va a obtener por extracción de las canteras, posteriormente se obtendrá la harina cruda para ser ingresado al horno y finalmente se le agregará el yeso para obtener el producto final. A continuación describiremos la obtención de materia prima.

Las materias primas usadas en la elaboración de Clinker son: Caliza alta y baja (shinca alta y shinca baja), óxido de hierro y arcilla.

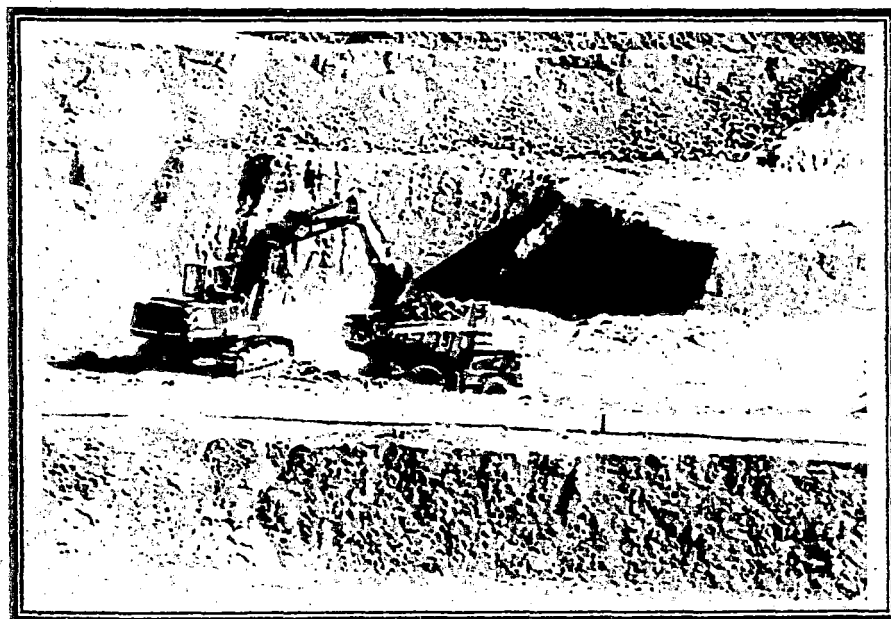
2.2.1 Obtención de la materia prima.

El proceso industrial de fabricación de cemento, comienza en las canteras con la extracción de las materias primas, que se efectúa normalmente mediante tajo abierto, con el uso de perforadoras especiales y posteriores voladuras. El material así extraído es cargado mediante palas mecánicas de gran capacidad en

volquetes, los que transportan la materia prima hasta la planta de trituración primaria.

La trituración de la roca, se realiza en dos etapas, inicialmente se procesa en una chancadora primaria, del tipo cónico que puede reducirla de un tamaño máximo de 1.5 m hasta los 25 cm. El material se deposita en un parque de almacenamiento. Seguidamente, luego de verificar su composición química, pasa a la trituración secundaria, reduciéndose su tamaño a 2 mm aproximadamente.

Foto 1: Extracción de la materia prima



Fuente: *Cemento andino S.A.*

2.2.2 Composición Química de la Materia Prima

Las materias primas usadas en la elaboración de Clinker son: Caliza alta y baja, óxido de fierro y arcilla.

a) CALIZA (CaCO_3)

La caliza es un compuesto de CaCO_3 , que de acuerdo a su pureza es clasificada en caliza alta y caliza baja ubicada en Tarma-Condorcocha, o como en fábrica lo llaman shinca alta y shinca baja, de aproximadamente al 85% y 70% de pureza respectivamente. La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO_3), generalmente calcita. También puede contener pequeñas cantidades de minerales como arcilla, hematita, siderita, etc.

Foto 2: Piedra caliza



Fuente: elaboración propia.

b) OXIDO DE FIERRO (Fe_2O_3):

Cuyo compuesto es Fe_2O_3 y está disponible en la cancha de materiales. Los óxidos de hierro son compuestos químicos formados por hierro y oxígeno. Se conocen 16 óxidos de hierro.

Estos compuestos son óxidos hematita, magnetita, maghemita, β - Fe_2O_3 , ϵ - Fe_2O_3 , Wüstite), o hidróxidos y oxihidróxidos (goetita, lepidocrocita, akaganeíta, feroxihita, δ - $FeOOH$, $FeO(OH)$ de alta presión, ferrihidrita, bernalita, $Fe(OH)_2$).

c) ARCILLA (Al_2O_3):

Está compuesto en su mayoría por (Al_2O_3) y que se encuentra en la cancha de materiales. La arcilla está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Presenta diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de

la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura decenas de miles de años. Físicamente se considera un coloide, de partículas extremadamente pequeñas y superficie lisa. El diámetro de las partículas de la arcilla es inferior a 0,002 mm. En la fracción textural de la arcilla puede haber partículas no minerales, los fitolitos. Químicamente es un silicato hidratado de alúmina, cuya fórmula es: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se caracteriza por adquirir plasticidad al ser mezclada con agua, y también sonoridad y dureza al calentarla por encima de 800 °C. La arcilla endurecida mediante la acción del fuego fue la primera cerámica elaborada por el hombre, y aún es uno de los materiales más baratos y de uso más amplio. Ladrillos, utensilios de cocina, objetos de arte e incluso instrumentos musicales como la ocarina son elaborados con arcilla. También se la utiliza en muchos procesos industriales, tales como en la elaboración de papel, producción de cemento y procesos químicos.

d) **HARINA CRUDA**

Las materias primas en la cancha de materiales son llevadas mediante fajas a 4 balanzas que luego dosificarán a la Trituradora Tandén y los gruesos retornarán al molino de bolas.

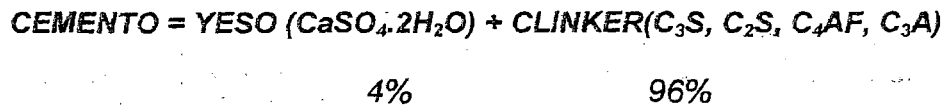
- Balanza de caliza alta (CaCO_3 AL 85%): 47.44%
- Balanza de caliza baja (CaCO_3 AL 70%): 46.58%
- Balanza de óxido de hierro (Fe_2O_3): 1.69%
- Balanza de arcilla (Al_2O_3): 4.29%

La mezcla de materias primas en tamaño máximo de 3", es dosificada por las balanzas y alimentada por la faja a la trituradora, juntamente con los gases calientes provenientes del horno, que tienen la función de secar el material.

La mezcla de gases y material a la salida de la trituradora es arrastrada por un "iser duct" hacia un clasificador estático, de donde los gruesos retornan por faja al molino de bolas para una molienda fina. Los finos saliendo del separador son recuperados en una batería de 4-ciclones, el barrido de aire para transporte de material lo genera un ventilador de tiro al final de toda la instalación.

La harina cruda así producida es enviada por canaletas y llevadas al silo de homogeneización, es importante el control de tamaño máximo de material que se dirige al silo de homogeneización (10 mm.).

EL CEMENTO:



El cemento no es otra cosa que la mezcla de un 96% de Clinker y 4% de yeso o en otros casos la puzolana. El yeso es usado como un retardador del fraguado del producto final. Y el Clinker se verá posteriormente.

2.2.3 Trituración

De acuerdo a la exigencia a los estándares internacionales, se desea trabajar con un tamaño de partícula que sea óptimo, para que de esta manera no se presenten imperfecciones en el momento de reducción de tamaño. Para esto se necesita tener un tamaño de

partícula adecuado para cada proceso, como tenemos en el caso de la obtención de la harina cruda, en el área de molinos de crudo, esta operación se realiza en chancadoras de martillo, chancadoras cónicas, molinos de bolas, molinos de prensa. Una vez extraídas las rocas, son reducidas de tamaño mediante las siguientes operaciones: chancado primario, chancado secundario y zarandas, con carácter previo al almacenamiento.

La Chancadora Primaria, del tipo denominado "cono" tritura por presión a la caliza reduciendo su tamaño desde un máximo de 1.50 metros, hasta un mínimo de 40 centímetros, depositándola en una cancha o parque de almacenamiento. Su capacidad de producción es de 1600 toneladas por hora. La caliza es transportada y dosificada, según su ley, desde el parque de la chancadora primaria, a las chancadoras secundarias donde se reduce su tamaño de 40 cm. a un máximo de 19 mm con una producción de 600 ton/hr. Las Zarandas se encargan de separar la caliza menor de 19 mm. para enviarla a la cancha de pre-homogeneización y los tamaños más gruesos regresan a las chancadoras secundarias para terminar su proceso.

Foto 3: Chancadora Primaria tipo Cónica



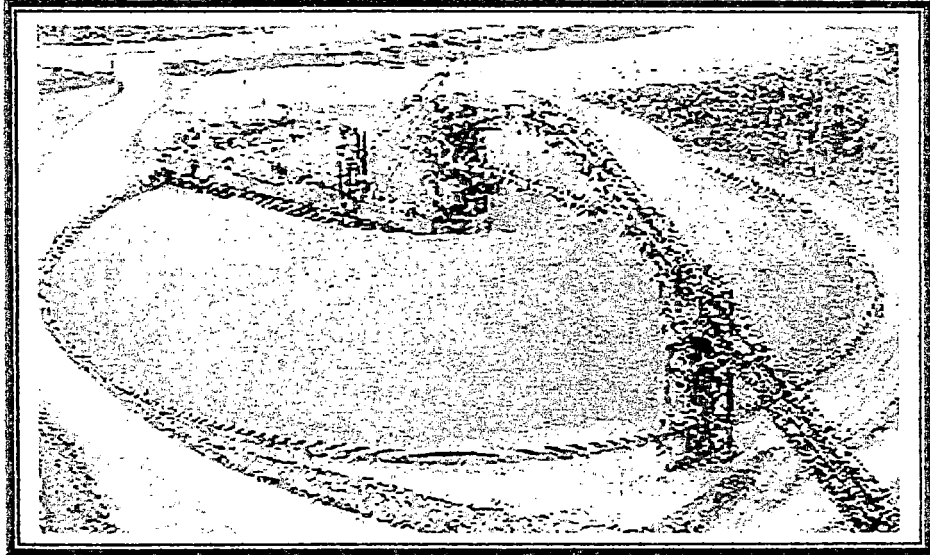
Fuente: Elaboración propia

2.2.4 Pre-homogenización

La Cancha de Pre-Homogeneización es del tipo "circular" de 108 metros de diámetro y tiene una capacidad de 110,000 toneladas. Su funcionamiento es automático. La caliza es depositada en capas sucesivas horizontales por medio de una faja telescópica apiladora que recorre un ángulo prefijado. Una vez conseguida la altura necesaria de una ruma se pasa a preparar otra. Mientras tanto, la ruma anterior es recuperada en forma perpendicular a su apilamiento, originándose un efecto de mezcla uniforme. El material molido debe ser homogeneizado para garantizar la efectividad del proceso de clinkerización mediante una calidad constante. Este procedimiento se

efectúa en silos de homogeneización. El material resultante constituido por un polvo de gran finura debe presentar una composición química constante. De allí la caliza es trasladada mediante fajas a los silos de alimentación del molino de crudo

Foto 4: *Cancha de Pre homogenización*



Fuente: *Cementos Lima S.A.*

2.2.5 Molienda

Descripción tecnológica y funcionamiento de un molino de bolas cilíndrico de una cámara

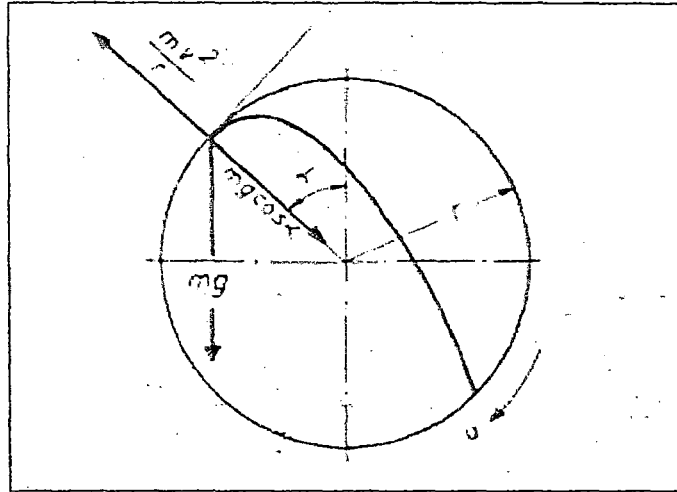
Es un molino de acción periódica que está formado de un casco o shell soldado eléctricamente, con anillos de acero fundido calzados en caliente o soldados de entrada y salida sostenidos por cojines o chumaceras.

Para proteger al molino de un rápido desgaste, la carga interna del casco se reviste interiormente de placas o chaquetas de acero al manganeso o de otro mineral como Ni-Hard, cromo-molibdeno o de caucho, de acuerdo a las clases de mineral que se muele. Este molino funciona girando sobre sus muñones de apoyo a una velocidad determinada para cada tamaño de molino.

En calidad de agente de molienda se usa bolas de acero de diferentes diámetros, de distinta dureza y composición siderúrgica. Cuando el molino gira, las bolas junto con el mineral es elevado por las ondulaciones de una chaqueta y suben hasta una altura determinada, de donde caen girando sobre si y golpeándose entre ellas y contra las chaquetas o revestimiento interiores. Luego vuelven a subir y caer y así sucesivamente. En cada

vuelta del molino hay una serie de golpes producidos por las bolas, estos golpes son los que van moliendo el mineral.

Figura 1: Fuerzas actuantes sobre una bola de molinenda



Fuente: *prontuario del cemento, 5Ta Edición*

Puede usarse la siguiente notación:

- m masa del cuerpo moledor (Kg)
- v velocidad tangencial (m/seg.)
- r radio de la trayectoria circular (m)
- α ángulo de despegue (grados)
- n velocidad de rotación del molino (vuelta/mint)
- g aceleración de la gravedad (m/seg²)

Normalmente los molinos de bolas trabajan 70% a 78% de sólidos, dependiendo del peso específico del mineral. La cantidad de bolas que se coloca dentro de un molino depende en gran cantidad disponible de energía para mover el molino está en un rango de 40% a 50%

generalmente nunca se llega a 50% del volumen. La carga de bolas debe ser correcta y bien proporcionada, con bolas lo suficientemente grandes para triturar las partículas de mineral más grande y duras, pero no las muy finas. Los molinos de bolas dan un producto más fino que los molinos de barras porque, la acción de molienda es frenada por las partículas de mineral más gruesas que se interpolen entre barra y barra. Estos molinos trabajan y operan en circuito cerrado con algún tipo de clasificador de rastrillo, espiral o hidrociclón.

Estos molinos de bolas pueden ser accionados por una transmisión de correas trapezoidales y engranajes de mando o una reducción. En el sistema de molienda en seco, el mineral ya molido hasta la finura indicada, circula hasta que termine de molerse las pocas partículas de mineral grandes no fraccionadas, lo cual aumenta el consumo de fuerza motriz por unidad de producción y disminuye el rendimiento del molino.

Al operar el molino por vía húmeda, el mineral finamente molido es extraído con agua de los intersticios entre las bolas y por tanto no perjudica la molienda de las partículas de mineral gruesas. La capacidad de

producción de los molinos de bolas se determina por el peso de carga y la duración del ciclo de operación y trabajo que es la suma de tiempo de carga, de molienda y de descarga.

La duración de molienda es función de las dimensiones del molino, del tamaño de las partículas de mineral entrante y de finura de molido exigida en la concentradora. La potencia necesaria para el accionamiento del molino es proporcional a su carga y es de aproximadamente de 1.5 kw-hr/Tm de mineral y de la carga de las bolas de acero. En la operación por vía húmeda se agrega un 50% a 60% de agua en peso, para asegurar una descarga rápida del mineral, la cantidad de mineral que se puede cargar en un molino de bolas oscila de 0.4 a 0.5 toneladas por metro cúbico de capacidad.

En algunos molinos se colocan aros ajustados por la unión de la tolva de alimentación por la cual ingresa el mineral al molino. Sobre el casco cilíndrico se monta una rueda dentada de acero fundido con dientes fresados, para el accionamiento del molino. En caso de instalarse el molino sobre rodillos, se calzan sobre el casco cilíndrico, coronas de acero para su movimiento.

Foto 5: Molino de bolas a Nivel de Laboratorio

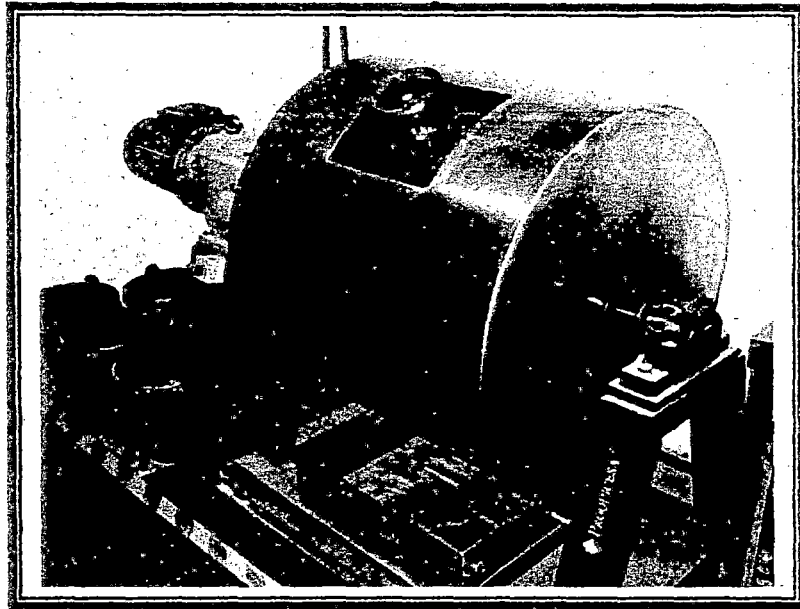
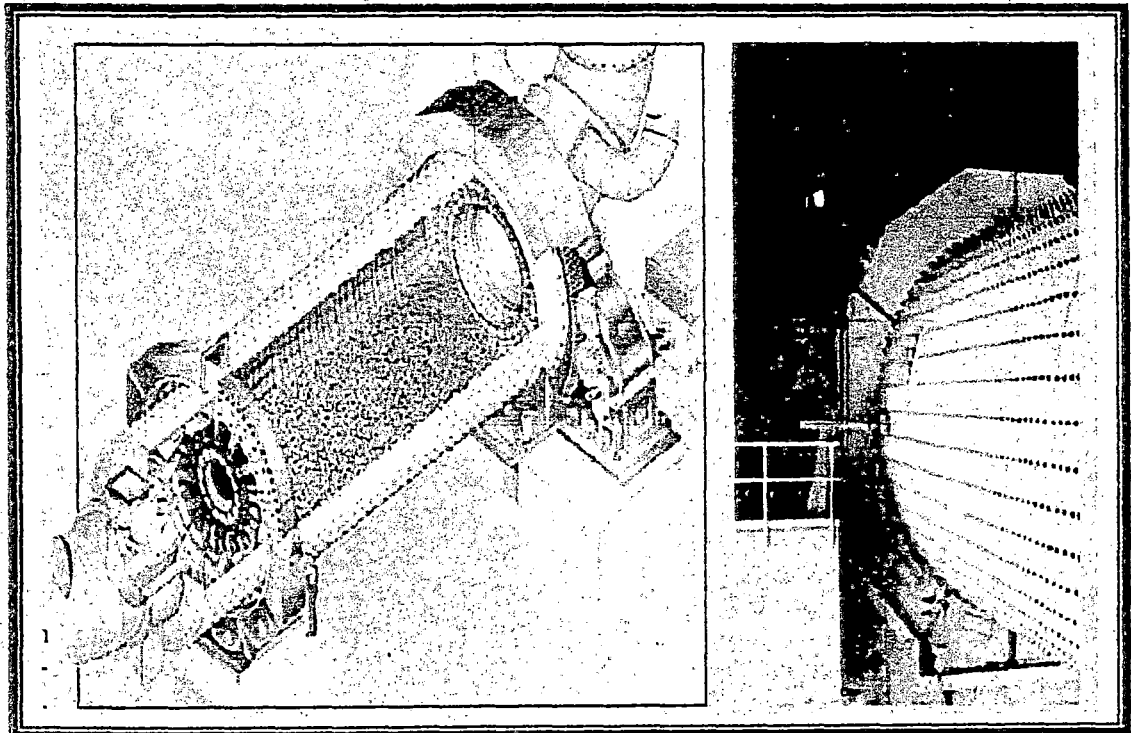


Foto: Cemento Andino S. A.

Foto 6: Molino de bolas vista en corte transversal y de perfil



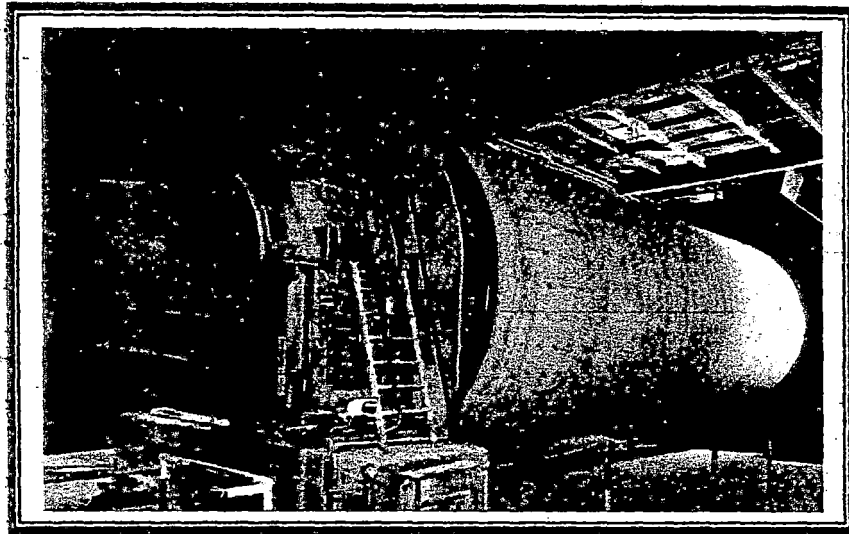
Fuente: Revista Christian Pfeiffer 2009

2.2.6 Molienda de Crudo

La finalidad de la molienda es reducir el tamaño de las partículas de la caliza, para que las reacciones químicas de cocción en el horno puedan realizarse de forma adecuada.

La molienda de materias primas (molienda de crudo) se realiza en equipos mecánicos rotatorios, en los que la mezcla dosificada de materias primas es sometida a impactos de cuerpos metálicos o a fuerzas de compresión elevadas. Los molinos más utilizados son los horizontales de bolas (formados por un tambor de acero, horizontal y giratorio, revestido interiormente de placas muy resistentes al desgaste y con formas adecuadas para voltear eficazmente a las materias primas junto con una carga muy importante de bolas de fundición blanca aleada con níquel y cromo). El material obtenido debe ser homogenizado para garantizar la calidad del clínker y la correcta operación del horno. Esta homogenización se lleva a cabo en silos.

Foto 7: Molino de bolas



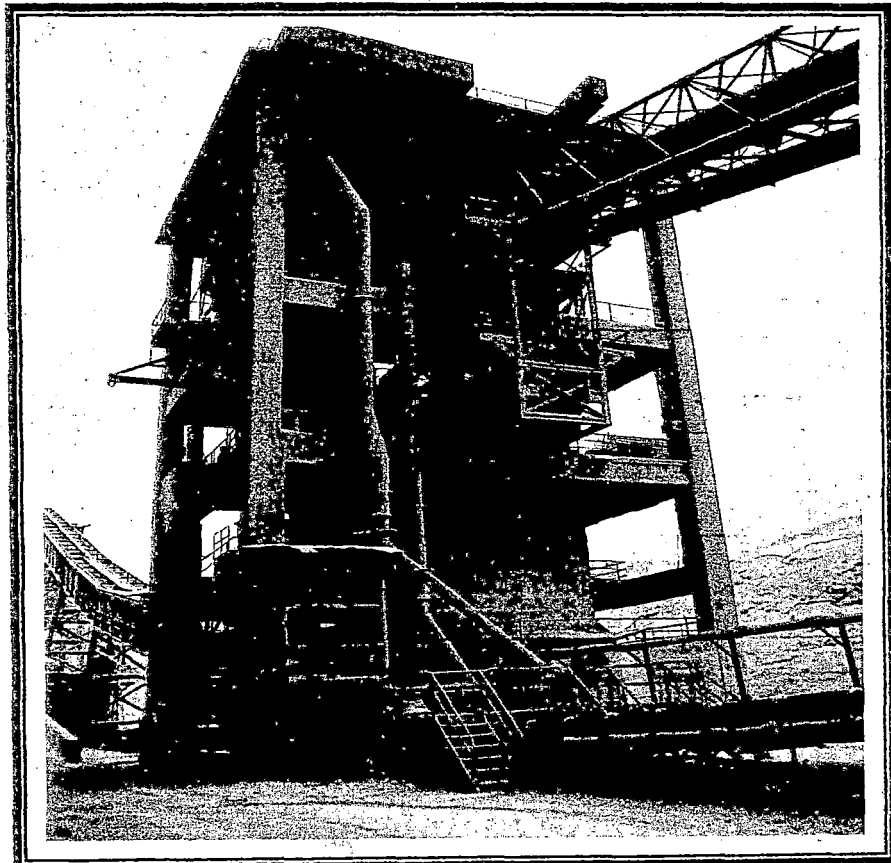
Fuente: Cemento Andino S.A.

2.2.7 Muestreador automático de la cancha de pre homogenización de caliza.

El sistema de muestreo está ubicado en el edificio de cribado de caliza. El circuito comienza con la cuchara cuarteadora, de tipo transversal la cual realiza un corte cada 5 minutos al flujo de caliza proveniente de la faja 241F11. Dicho material es derivado a la chancadora de quijadas y enseguida al elevador de cangilones que transporta el material al cuarto nivel del edificio. El circuito consta de 2 fajas de transporte cuya función principal es de regular el flujo del material a la alimentación de los cuarteadores rotatorios. La faja N°1 (parte superior) tiene una velocidad de 0.083 m/s y la faja N°2 (parte inferior)

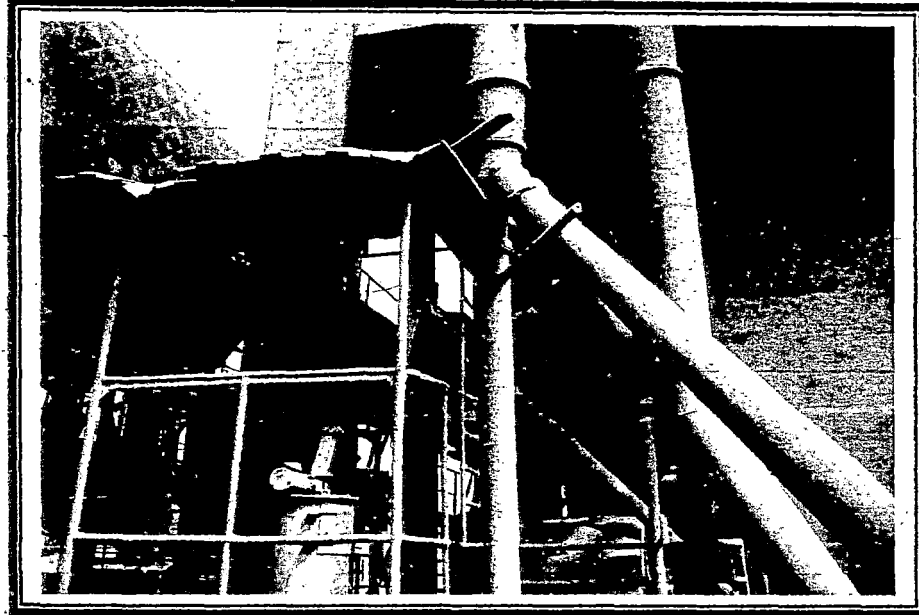
tiene una velocidad de 0.0038 m/s. El material es derivado al sistema de bolsas automáticas la cual cambia de posición cada media hora. El punto de muestreo N°1 fue tomado en el muestreador manual ubicado en el tercer nivel del edificio de cribado, y toma directamente de la caída a la Faja 241F11 una muestra.

Foto 8: Muestreador Automático
Cancha de Pre homogenización



Fuente: Cementos Lima S.A.

Foto 9 : Faja que transporta la Caliza hacia la zaranda



Fuente: Cementos Lima S.A.

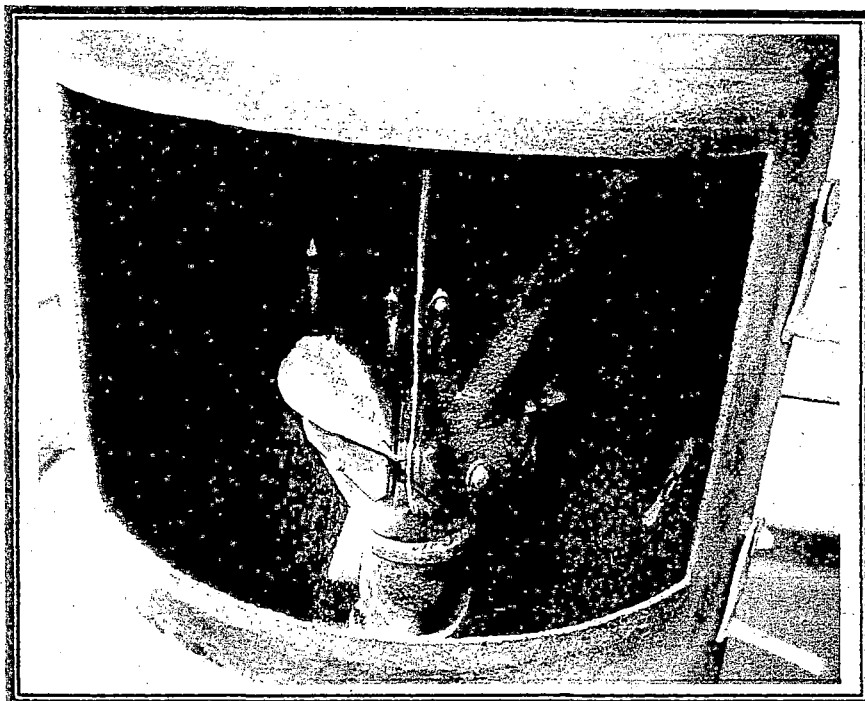
Foto 10: Ducto para cambio de alimentación.



Fuente: Cementos Lima S.A.

La foto N°10 muestra una vista ampliada de uno de los divisores instalados en el Sistema de Muestreo Automático de Caliza.

Foto 11: Cuchilla cuarteadora de caliza

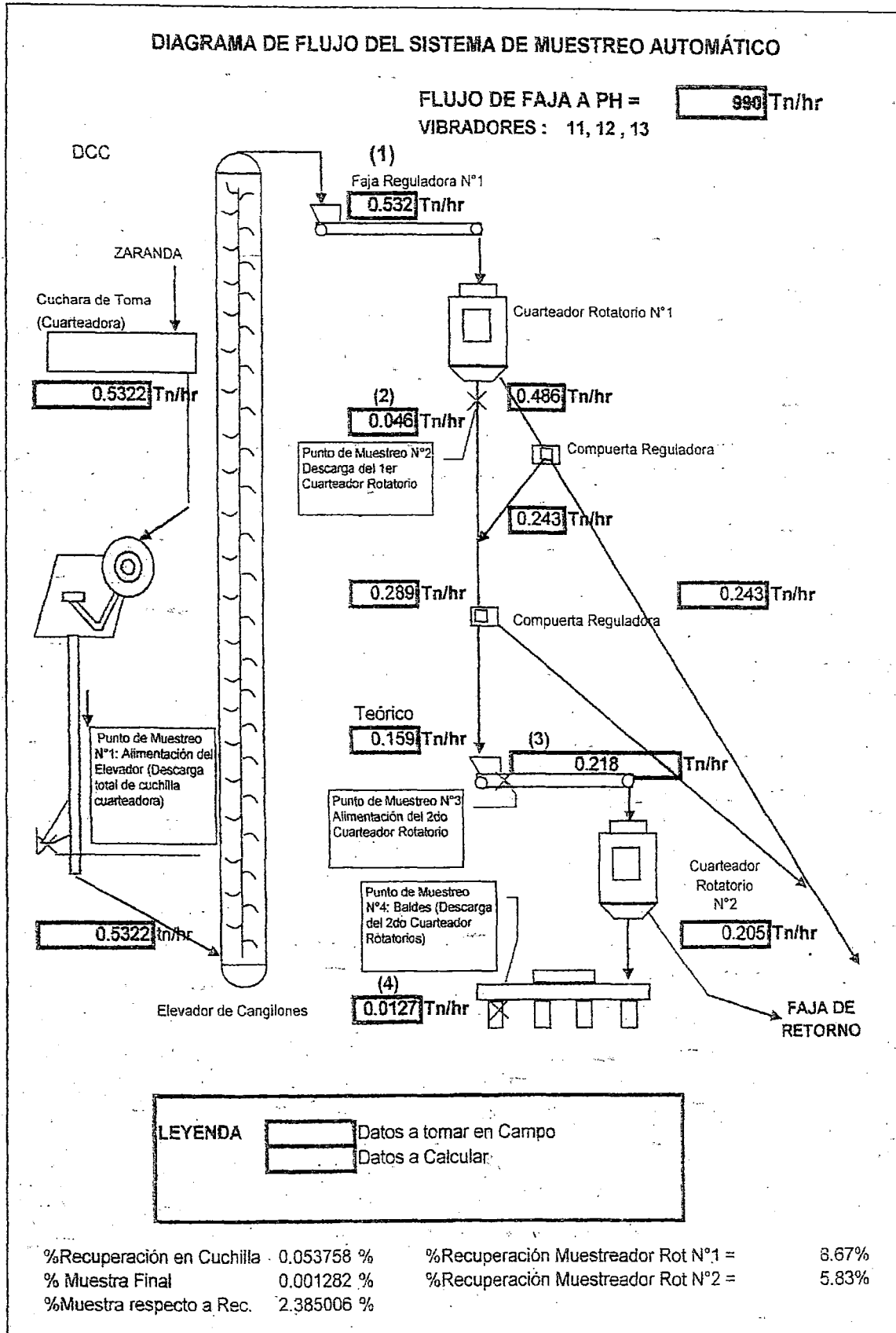


Fuente: Cementos Lima S.A.

Interior del Equipo mostrado en la fotografía anterior.

El equipo consta con una cuchilla giratoria que es alimentada de manera cíclica por la parte superior por una pequeña faja que se desplaza muy lentamente. El equipo está diseñado para recibir material de un tamaño máximo de 1 pulgada.

Diagrama N° 1: Sistema de Muestreo Automático



Fuente: Elaboración propia

2.2.8 Homogenización.

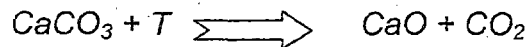
La harina cruda seca y pulverizada conteniendo un residuo de aproximadamente 15% sobre la malla de 90 μm . Proveniente de la molienda. El objetivo de la homogeneización es obtener una harina cruda uniforme en composición química y distribución granulométrica. Para su funcionamiento no existen partes móviles dentro del silo, requiriéndose solamente aire para realizar el efecto de mezcla, el fondo del silo está cubierto por canaletas de aireación.

La harina cruda homogeneizada es transportada mediante canaletas a los silos de almacenamiento y a la alimentación del horno. En los techos de los silos de homogeneización se han instalado modernos Filtros De Mangas, pulse-jet, Fuller Kovaco para minimizar la polución.

2.2.9 Intercambiador de Calor.

El material homogeneizado es llevado al último piso del Intercambiador de calor que luego bajara ciclón por ciclón por gravedad, preparando el material para alimentar

al horno. En el Intercambiador, así como en el Pre calcinador ocurre la única reacción química. :



La temperatura en el Intercambiador de calor oscilara desde los 100 °C hasta los 1400 °C que es cuando entra al horno, aproximadamente.

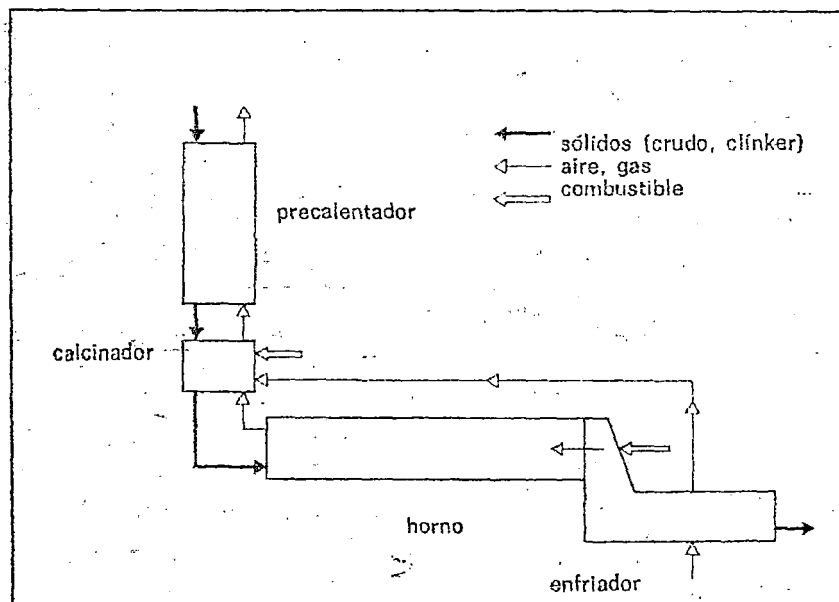
La harina de crudo se introduce en un **intercambiador de calor** donde se lleva a cabo un proceso de calentamiento progresivo hasta alcanzar los 1.000 °C. El crudo es calentado con los gases del horno antes de ser introducido en él, de esta forma, se consigue que no tenga que estar tanto tiempo en su interior con el consiguiente ahorro de energía.

En el intercambiador de calor los gases que transportan el crudo ascienden por medio de la succión de un potente ventilador con lo que se consigue, de forma simultánea, que el gas pierda temperatura y el crudo la gane. Con todo ello en el intercambiador se produce una descarbonatación de la caliza del crudo de un 95%. Dentro del horno, el crudo sigue aumentando de

temperatura hasta los 1.450°C , necesarios para la correcta formación del cemento.

El material que sale del horno, **clinker**, tiene aspecto de gránulos redondeados y se enfría con aire por debajo de los 120 grados. El clinker es el producto básico para la fabricación de cemento. En algunos cementos el clinker puede constituir hasta el 95% del producto.

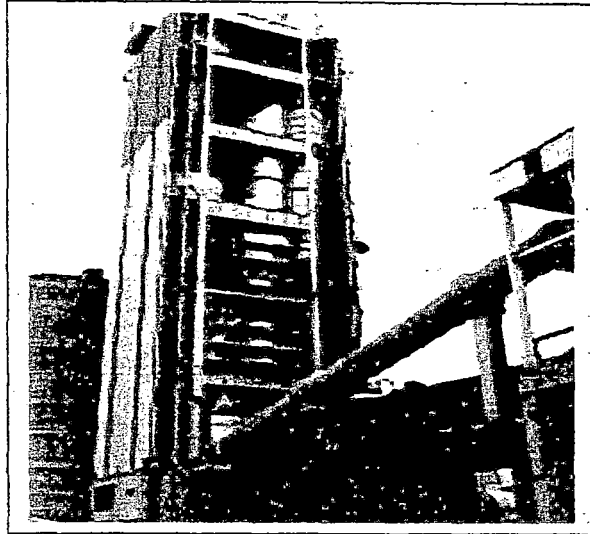
Figura 2: Diagrama del principio de intercambiador de calor



Fuente : prontuario del Cemento, 5ta Edición

El proceso presenta la gran ventaja de permitir el uso de combustible de bajo poder calorífico y de alto contenido de cenizas para su quema en el calcinador, donde una combustión sin llama relativamente baja, inferior a 900°C es suficiente para conseguir la descarbonatación pretendida.

Foto N°12 : ciclones elintercambiador de Calor



Fuente: Cemento Andino S.A.

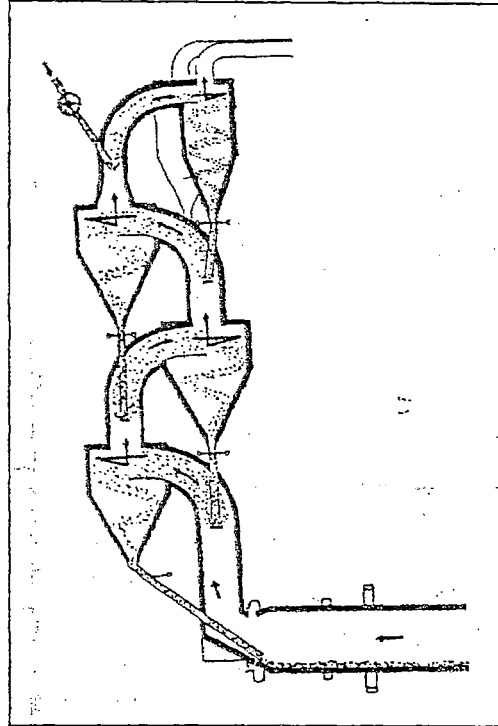
En la fotografía N°12 observamos el ducto que transporta los gases exaustos provenientes de la clinkerización derivados hacia la olla de distribución de gases para re utilizarlos en los precalcinadores y calcinadores

Foto N°13 : Intercambiador de Calor



Fuente: Cementos Lima S.A.

Figura 3: Precalentadores de ciclones



Fuente : prontuario del Cemento, 5ta Edición

En la figura N°3 se observa que por la parte superior del horno el ducto de los gases se inicia el precalentamiento alrededor de 400-600 °C, luego el remanente de gases calientes continúa hacia los ciclones superiores, a diferencia de la inyección de los gases calientes recuperados durante el enfriamiento del clinker

2.2.10 Harina Cruda para el Clinkerizado

Una vez obtenido el material correctamente cumpliendo con el tamaño de partículas, se realiza el acondicionamiento para obtener la harina cruda. Esta harina se le denomina así por no contener cambios químicos, solamente se ha realizado la reducción de tamaño de las partículas, pasando por unos silos de homogenización que sirve para que las partículas sean correctamente separadas. En la industria cementera se pone mucho énfasis en la obtención de la harina cruda porque este material va a ser fundamental para que se obtenga un Clinker de características excelentes.

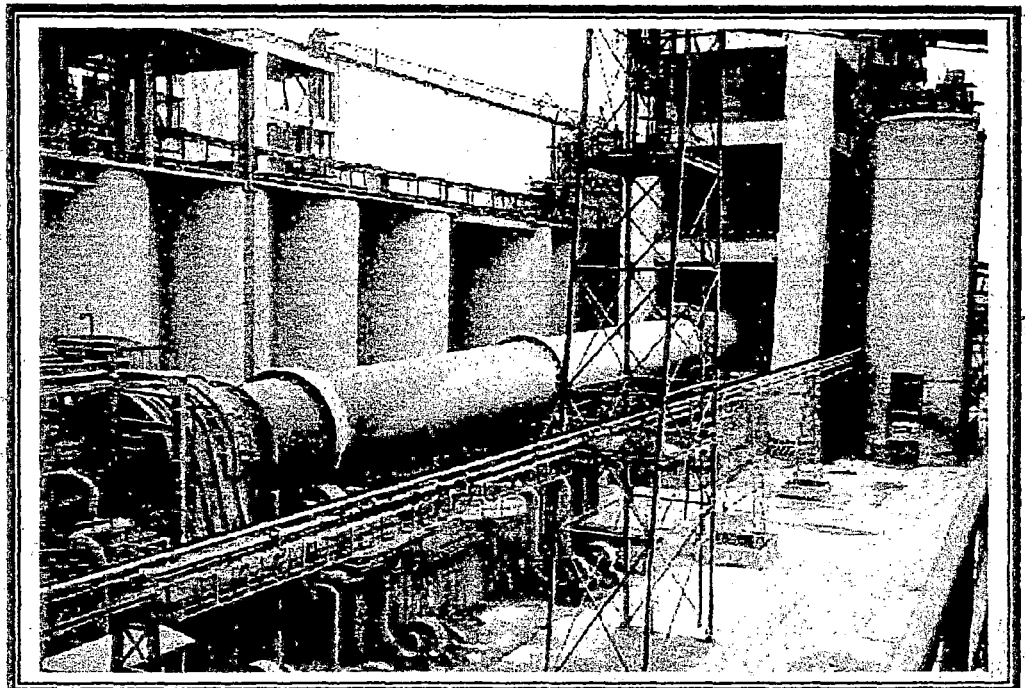
2.2.11 Horno

El horno es cilíndrico y acusa una ligera inclinación hacia el extremo donde se sitúa el quemador. Su longitud puede superar los 150 m., con diámetros de hasta 4,5 m. y producciones que superan las 1000 Tm./día. La inclinación suele ser del 2 al 5 por 100 y giran a una velocidad que alcanza las 180 revoluciones por hora.

En el extremo situado más bajo se encuentra el mechero o quemador que se alimenta con carbón pulverizado o con fuel-oil; por el otro extremo se introduce el crudo seco, si el proceso es por vía seca o bien la pasta, si es por vía húmeda.

Por efecto de la inclinación y rotación del horno, el crudo se mueve lentamente y en contracorriente hacia el extremo donde están situados el mechero y la boca de descarga y, en su desplazamiento, va adquiriendo cada vez mayor temperatura a la vez que se van produciendo una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas.

Foto 14: Horno rotatorio



Fuente: Cementos Lima S.A.

2.2.12 Combustible

Los combustibles sólidos empleados son el carbón bituminoso (de procedencia colombiana y venezolana) y el carbón antracítico (carbón nacional), junto a ello también empleamos petcoke. La mezcla de estos combustibles sólidos se ha efectuado buscando no alterar en la medida de lo posible su poder calorífico. Las tablas 1 y 2 muestran sus características como combustible y su composición de cenizas.

Tabla 1: Combustibles

CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTIBLES UTILIZADOS

		Carbón bituminosos	Pet Coque	Carbón nacional	Petróleo R6
Humedad	%	8.12	7.58	7.98	0.50
Material volátil en base seca	%	32.53	11.90	8.77	
Cenizas B.S.	%	12.14	0.99	23.11	
Poder calorífico inferior en B.S.	Kcal/Kg Kcal/m ³	7,288	8,258	5,975	9,500
Azúfre en B.S.	%	0.89	4.66	1.01	1.00
Dureza Hardgrove (HGI)		58.88	58.88	103.00	
Precio puesto en planta	US\$/MMBtu				
	US\$/TM	116.33	68.00	50.04	357.54
	US\$/MMKcal	15.96	8.23	8.37	37.64

Fuente: Cementos Lima S.A.

Tabla 2: Combustibles

CARACTERÍSTICAS DE COMBUSTIBLES UTILIZADOS

		Mix 1 (80/20/0)	Mix 2 (35/35/30)	Mix 3 (60/0/40)	Gas natural	Mix 4 (40/0/60)
Humedad	%	8.98	7.80	8.78	3.00	8.68
Material volátil en base seca	%	31.09	19.95	22.82		18.68
Cenizas B.S.	%	11.30	11.70	16.78		19.53
Poder calorífico inferior en B.S.	Kcal/Kg	7,474	7,174	6,700		6,407
	Kcal/m ³				8,533	
Azufre en B.S.	%	1.65	2.28	0.82	0.20	0.82
Dureza Hardgrove (HGI)		66.00	77.00	79.00		85
Precio puesto en planta	US\$/MMBtu				2.48	
	US\$/TM	106.67	79.53	89.81		76.56
	US\$/MMKcal	14.27	11.09	13.40	9.85	11.95

Fuente: Cementos Lima S.A.

Tabla 3: Composición química estimada de cenizas

Cenizas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
C.imp 60%-C Nac 10%-pet 30%	51.04	19.92	8.64	1.64	0.74	0.82
C.imp 45%-C Nac 25%-pet 30%	49.45	20.13	8.62	1.75	0.72	0.88

Fuente: Cementos Lima S.A.

Tabla 4: Composición química del gas natural

Gas Natural	
CH ₄	90.49%
C ₂ H ₆	5.11%
C ₃ H ₈	1.47%
CO ₂	1.34%
N ₂	0.30%

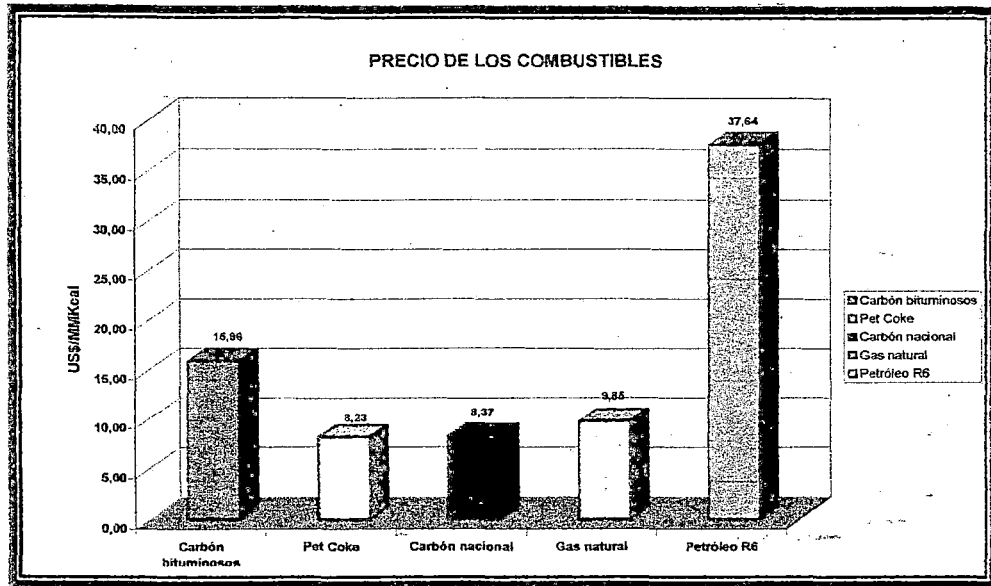
Fuente: Cementos Lima S.A.

Tabla 5: Fórmulas

Nombre	Abreviatura	Formula
Modulo de sílice	MSi	SiO ₂ / (Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)
Saturación	Sat	100 * CaO / (2.8*SiO ₂ + 1.18* Al ₂ O ₃ +0.65*Fe ₂ O ₃)
Relación álcali-sulfato	RAS	SO ₃ / (K ₂ O +0.50*Na ₂ O)
Silicato tricálcico	C3S	4.071 *CaO -7.6*SiO ₂ -6.718*Al ₂ O ₃ -1.43*Fe ₂ O ₃ -2.852*SO ₃
Silicato dicálcico	C2S	2.867*SiO ₂ -0.7544*C3S
Aluminato tricálcico	C3A	2.65*Al ₂ O ₃ - 1.692*Fe ₂ O ₃
Ferroaluminato Tetracálcico	C4AF	3.043 * Fe ₂ O ₃
Fase Líquida	F. Liq.	1.13*C3A +1.35*C4AF +MgO +0.658*K ₂ O + Na ₂ O

Fuente: Cementos Lima S.A.

Gráfico 1 : Precios de combustibles utilizados



Fuente: Cementos Lima S.A.

Para un mejor retorno de la inversión del proyecto de cambio a gas natural, se ha considerado entrar al mercado de bonos de carbono a través del Mecanismo de Desarrollo Limpio (MDL) del Protocolo de Kyoto. La reducción de emisiones de CO₂ y al cambiar de carbón a gas natural se tiene una reducción de emisiones de CO₂.

Foto 15: Quemador de gás para el proceso de clinkerización

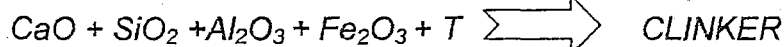


Fuente: Cementos Lima S.A

2.2.13 Clinkerización

La harina cruda, previamente homogenizada para darle uniformidad a la mezcla pulverizada, es introducida mediante sistemas de transporte neumático a un intercambiador de calor por suspensión de gases de varias etapas, en la base del cual se encuentran instalados modernos sistemas de pre calcinación de la harina antes de la entrada del horno rotativo donde se desarrollan las restantes reacciones físicas y químicas que dan lugar a la formación del "clinker" a temperaturas de 1400 – 1450. En el horno ocurren reacciones químicas, generando un intercambio de moléculas, este tiene una ligera inclinación y gira en torno a su eje con el fin de transportar, el material hasta el enfriador.

El intercambio de moléculas que ocurre en el horno es:



A la salida del enfriador; el Clinker es enfriado mediante ventiladores. Los principales objetivos del enfriador son:

- Conseguir alta recuperación de calor para el horno y el calcinador con ahorro de combustible.
- Lograr una baja temperatura de Clinker a la salida del enfriador, asegurando bajas cargas térmicas en el sistema de transporte de Clinker y posterior almacenamiento.

El resultado a la salida del enfriador es el Clinker.

Foto 16: Clinker



Fuente: Cementos Lima S.A.

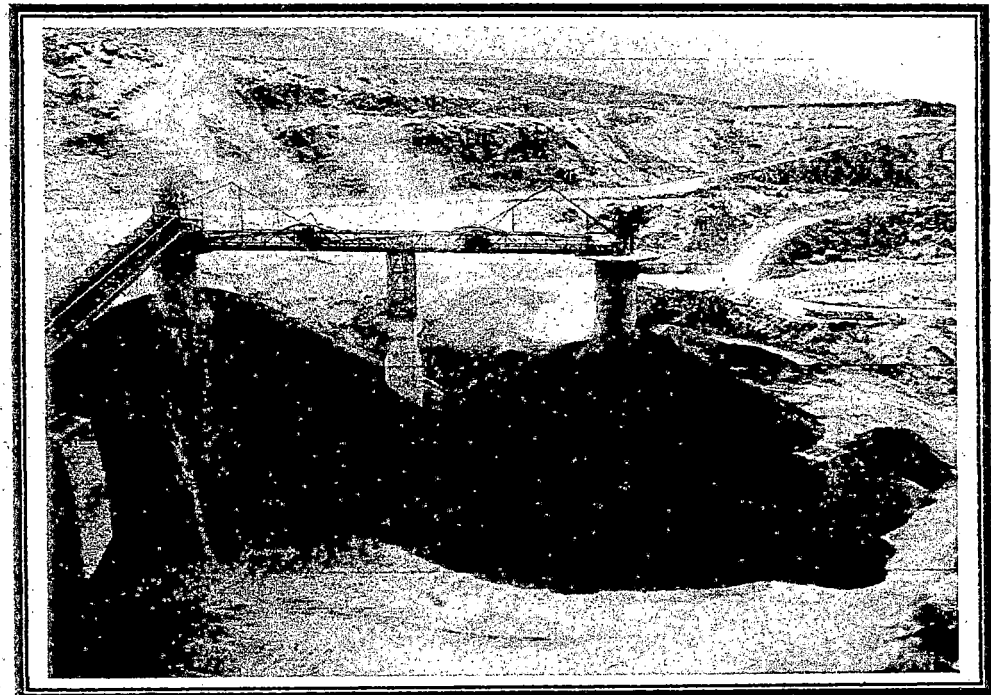
El Clinker, en sus cuatro formas son:

- C_3S (Fraguado primeros 10 días)
- C_2S (Fraguado últimos 30 días)
- C_4AF (Fúndente)

- C₃A (Fraguado rápido)

Luego este Clinker así formado pasa por una prensa de rodillos para ser transportada a la cancha de Clinker.

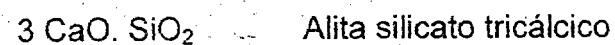
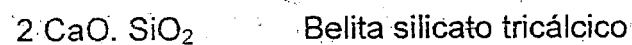
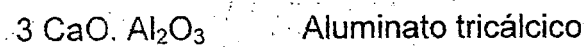
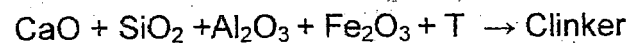
Foto 17: Cancha de descarga del Clinker



Fuente: Cementos Lima

Reacciones de formación del clinker

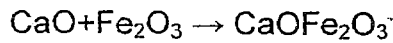
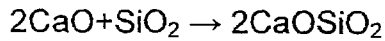
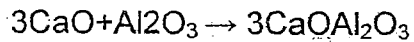
Las reacciones principales son las siguientes¹:



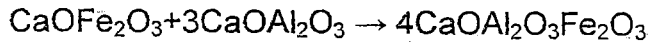
¹ BINDER ULRICH. Prontuario del Cemento. Edic.2. Barcelona – España. Pag.198

Las reacciones de la formación del clinker, por fases de temperatura, son:

De 1000 a 1100°C:



De 1100 a 1200°C:



De 1250 a 1480°C:



CAMBIOS OCURRIDOS EN EL PROCESO DE CLINKERIZACION DENTRO DEL HORNO ROTATORIO

Tabla N°6

TEMPERATURA	PROCESO	REACCION
100°C	Evaporación de agua libre	endotérmica
> 500°C	Deshidratación de los minerales arcillosos	endotérmica
800°C	liberación de CO ₂	exotérmica
> 900°C	Cristalización de los productos minerales descompuestos	exotérmica
	Descomposición de carbonatos	endotérmica
900°C A 1200°C	Reacción de CaO con los silicoaluminatos	exotérmica
1250°C A 1280°C	Se inicia la formación de líquidos	endotérmica
1280°C A 1500°C	Formación de líquidos y de los compuestos del cemento (Clinkerización)	endotérmica

Fuente: Revista del Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones

Escala de Temperaturas y Reacciones Químicas

Tabla N°7

Reacción	Rango de temperatura [°C]	Entalpia estándar de la reacción [kJ/kg]	N°
$H_2O_{liq} \rightleftharpoons H_2O_{vap}$	0 a 100	+ 2446	(1)
$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	620 a 670	- 10100	(2)
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	450 a 750	- 32786	(3)
$C + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$	450 a 750	- 9200	(4)
$S + O_2 \rightleftharpoons SO_2$	400 a 500	- 9276	(5)
$H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$	530 a 580	- 121000	(6)
$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	550 a 960	+ 1780	(7)
$MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$	550 a 960	+ 1395	(8)
$CaO + Al_2O_3 \rightleftharpoons CA$	800 a 1100	- 100	(9)
$2 CaO + Fe_2O_3 \rightleftharpoons C_2F$	800 a 1100	- 114	(10)
$2 CaO + SiO_2 \rightleftharpoons \beta-C_2S$	600 a 1300	- 732	(11)
$CA + C_2F + CaO \rightleftharpoons C_3AF$	1200 a 1280	+ 25	(12)
$CA + 2 CaO \rightleftharpoons C_3A$	1200 a 1280	+ 25	(13)
$\beta-C_2S + CaO \rightleftharpoons C_3S$	1200 a 1280	+ 59	(14)
$Clinker_{90} \rightleftharpoons Clinker_{10}$	> 1280	+ 600	(15)

Fuente: Revista del Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones

2.2.14 Enfriamiento del Clinker

Después que se ha obtenido el Clinker llamado también clinkerización, se procede al enfriamiento de este material, para ello se utiliza un sistema de enfriamiento que se encuentra instalado justo en la caída del Clinker, esto es para facilitar el transporte con un sistema de parrillas colocadas en serie, estas parrillas son sometidas a altas presiones que son inyectadas con aire, llegando a enfriar el material hasta un 60 %. Una vez enfriado este material, es trasladado a las canchas de

almacenamiento, logrando así, con este sistema de enfriamiento reducir los costos y reducir energía eléctrica ya que esta es demasiada costosa.

Sistema de enfriamiento

Con la constante innovación de la tecnología de enfriamiento iniciada en el decenio de 1950, la capacidad de las plantas de cemento ha ido aumentando al mismo tiempo que disminuían los costes de mantenimiento y el desgaste de los componentes.

Todos los enfriadores de Clinker tienen en común el flujo directo de aire de enfriamiento a contracorriente o transversalmente, a través del clinker y que el aire caliente en su totalidad o en parte sirve como aire secundario para la combustión en el horno.

Estas innovaciones incluyen el motor hidráulico y la trituradora de rodillos, así como el CSS (soporte compacto oscilante) sin

desgaste. El enfriador Claudius Peters de última generación, incorpora un sistema de transporte de alta eficacia. Con un número de piezas sustancialmente menor y sin elementos de transporte en el lecho del clinker, los costes de mantenimiento y el desgaste de componentes se han reducido de forma espectacular.

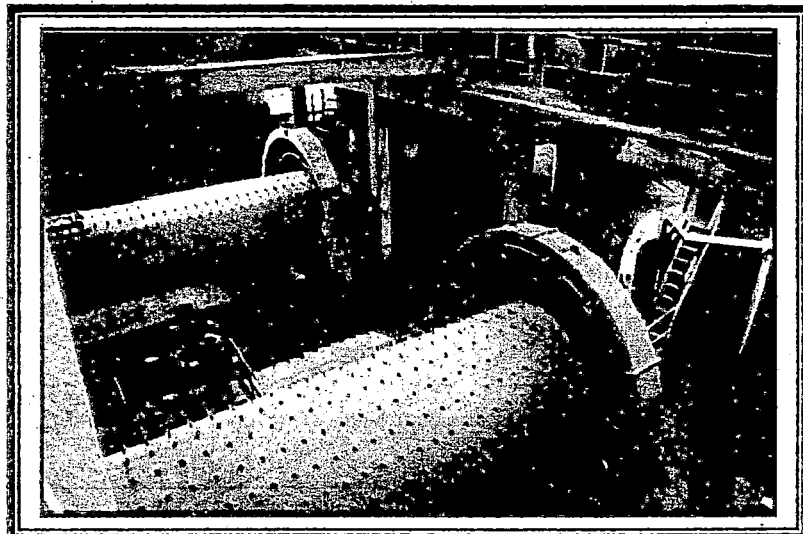
2.2.15 Molienda de Cemento

En la etapa final del proceso están los molinos de cemento. Estos son molinos de bolas que son alimentados por balanzas según la proporción.

La molienda del cemento se lleva a cabo en molinos de bolas similares en su forma a los molinos de crudo, si bien en los molinos de cemento hay que controlar la temperatura para que no llegue a producir la transformación del yeso dihidrato en hemihidrato o en anhidrita, que se caracterizan por tener gran afinidad al agua y ser más fácilmente solubles que el yeso. El molino consiste esencialmente en un cilindro horizontal de acero de

4.40 metros de diámetro por 14.40 metros de largo revestidos interiormente por blindajes acerados con los extremos cerrados, salvo los orificios de alimentación y descarga. Para cementos especiales, pueden usarse bolas de cerámica o pedernal. La rotación del molino inclina el conjunto de las bolas y hace que éstas compriman y friccionen el clinker y el yeso. Según Taylor H., comenta: "el tamaño de bola requerido en una fase determinada de la molienda está relacionado con el tamaño de partícula a conseguir. Por esta razón el molino está dividido en tres cámaras con bolas de tamaños que van decreciendo desde 3 a 5 pulgadas en la primera cámara, hasta 0,5 a 1 pulgada en la tercera". Finalmente obtenido el cemento es llevado a silos de almacenamiento.

Foto 18: Molino de Cemento



Fuente: Cemento Andino S.A.

2.2.16 Control de Calidad

En las empresas cementeras, se sigue un estricto control de calidad, se realizan pruebas físicas y químicas; a las materias primas usadas, la concentración de caliza, óxido de hierro, arcilla, sílice, Clinker, cemento, todos estos en el laboratorio de química. Estas pruebas se realizan bajo Normas Americanas (ASTM), y por la Norma Técnica Peruana, aprobada por INDECOPI.

El cemento se presenta en forma de un polvo finísimo, de color gris que, mezclado con agua, forma una pasta que endurece tanto bajo agua como al aire. Por la primera de estas características y por necesitar agua para su fraguado se le define como un aglomerante hidráulico.

Es obtenido mediante un proceso de fabricación que utiliza principalmente dos materias primas: una caliza, con un alto contenido de cal en forma de óxidos de calcio, y un componente rico en sílice, constituido normalmente por arcilla o eventualmente por una escoria de alto horno.

Estos componentes son mezclados en proporciones adecuadas y sometidos a un proceso de fusión incipiente en un horno rotatorio, del cual se obtiene un material granular denominado clínquer, constituido por 4 compuestos básicos:

- Silicato Tricálcico ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), designado como C_3S .
- Silicato bicálcico ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$), designado como C_2S .
- Aluminato tricálcico ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), designado como C_3A .
- Ferroaluminato tetracálcico ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), designado como C_4AF .

Estos se presentan en forma de cuatro fases mineralizadas, en conjunto con una fase vítrea, integrada por los dos últimos. Estas fases constituyen un 95 % del peso total del clínquer, siendo el 5 % restante componentes menores, principalmente óxidos de sodio, potasio, titanio, residuos insolubles y otros.

El clinker es sometido a molienda mediante molinos de bolas hasta convertirlo en el polvo finísimo ya mencionado, adicionándose en esta etapa una proporción de yeso alrededor de un 5 % de su peso, destinado a regular el proceso de fraguado de la pasta de cemento, la que de otra manera endurecería en forma casi instantánea. El cemento así obtenido se denomina cemento Pórtland. Durante la molienda se puede adicionar otros productos naturales o artificiales, constituyendo así los Cementos Pórtland con adiciones o Especiales, los que, junto con mantener las propiedades típicas del Pórtland puro (fraguado y resistencia), poseen además, otras cualidades especialmente relacionadas con la durabilidad, resistencia química y otras. Entre las adiciones más conocidas y utilizadas están las puzolanas, las cenizas volantes y las escorias básicas granuladas de alto horno. Estas adiciones presentan una reactividad química potencial, que se activa durante la hidratación del clinker a temperatura ambiente. Así las puzolanas y cenizas volantes reaccionan con la cal hidratada liberada durante la hidratación de los componentes activos del clinker. En cambio, en el caso de las escorias este efecto se produce

porque la cal hidratada liberada desencadena la reacción de los componentes de la escoria, similares a los existentes en el clinker.

Fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento

El cemento al ser mezclado con agua forma una pasta, que tiene la propiedad de rigidizarse progresivamente hasta constituir un sólido de creciente dureza y resistencia. Estas características son causadas por un proceso físico - químico derivado de la reacción química del agua con las fases mineralizadas del clínquer y que en su primera etapa incluye la solución en agua de los compuestos anhidros del cemento, formando compuestos hidratados. Los compuestos del cemento se hidratan a distinta velocidad, iniciándose con el C_3A y continuando posteriormente con C_4AF , C_3S y C_2S en ese mismo orden. A partir de ese momento el proceso no es cabalmente conocido, existiendo teorías que suponen la precipitación de los compuestos hidratados, con la formación de cristales entrelazados entre sí que desarrollen fuerzas de

adherencia, las que producen el endurecimiento de la pasta (Teoría cristaloidal de Le Chatelier) o alternativamente por el endurecimiento superficial de un gel formado a partir de dichos compuestos hidratados (Teoría coloidal de Michaelis), estimándose actualmente que el proceso presenta características mixtas. El endurecimiento de la pasta de cemento muestra particularidades que son de interés para el desarrollo de obras de ingeniería:

- La reacción química producida es exotérmica, con desprendimiento de calor, especialmente en los primeros días.
- Durante su desarrollo se producen variaciones de volumen, de dilatación si el ambiente tiene un alto contenido de humedad o de contracción si este es bajo.

El proceso producido es dependiente de las características del cemento, principalmente de su composición y de su finura, los cuales condicionan en especial la velocidad de su generación.

2.3 TIPOS DE CEMENTO

2.3.1 CEMENTO PORTLAND TIPO I

NORMAS TECNICAS: ASTM C -150 NTP 334.009

Para usos en obras de construcción civil en general, en las que no se requieren propiedades específicas.

Se recomienda para estructuras de edificios, estructuras industriales, conjuntos habitacionales, puentes y todas aquellas obras que se construyan sobre terrenos con contenido menor de 150 ppm. de sulfato soluble en agua.

2.3.2 CEMENTO PORTLAND TIPO II

NORMAS TECNICAS: ASTM C -150 NTP 334.009

Para uso general y específicamente cuando se desea una moderada resistencia a la acción de los sulfatos y/o cuando se requiera moderado calor de hidratación.

Se recomienda para estructuras industriales, puentes, obras portuarias, fabricación de tubos de

concreto, alcantarillado, perforaciones, y todas aquellas obras sometidas a exposición moderada (suelos ácidos, agua subterránea) con contenido del orden de 150 - 1,500 ppm de sulfatos solubles en agua.

2.3.3 CEMENTO PORTLAND TIPO IV

NORMAS TECNICAS: ASTM C -150 NTP 334.009

Para uso cuando se desee alta resistencia a los sulfatos.

Se recomienda para estructuras de canales, alcantarillado, en contacto con suelos ácidos y/o aguas subterráneas, de exposición severa del orden de 1,500 - 10,000 ppm de sulfatos solubles en agua.

También se usa en obras portuarias expuestas a la acción de agua marinas, sobre suelos salinos y húmedos, en piscinas y acueductos, tubos de alcantarillados, canales y edificios que deberán soportar ciertos ataques químicos.

2.3.4 CEMENTO PORTLAND PUZOLANICO TIPO I (PM)

NORMAS TECNICAS: ASTM C -595 NTP 334.044

Para uso en construcciones generales de concreto y concreto armado, especialmente donde se desea moderado calor de hidratación y/o moderada resistencia química a los sulfatos y aguas carbonatadas.

Se recomienda para presas de concreto, cimentaciones masivas y muros de contención en medios agresivos, obras portuarias, canales de conducción, obras de desagüe portadoras de aguas ligeramente ácidas.

2.4 ADITIVO DE MOLIENDA

Es un aditivo que cumple una función de cargar eléctricamente a las bolas de acero en el interior del molino de bolas, generando que las partículas en la molienda sean repelidas y evitar la adhesión del material a las bolas de acero actualmente son muy utilizados estos tipos de aditivos para su mejor rendimiento para la obtención del cemento. Puntualmente este aditivo, es confiable de mucha aceptación en el mercado internacional.

2.4.1 Características Generales

Lejos queda ya la década de los 80, en que los aditivos de molienda buscaban hacerse un hueco digno en la industria cementera española. En aquellos años, y con una coyuntura económica diferente de la actual, la capacidad de producción de las plantas superaba frecuentemente la demanda del mercado, y el principal competidor de estos productos era el bajo coste de la energía consumida en la molienda, ya que ésta tenía lugar en buena parte (en muchos casos exclusivamente) dentro de las horas punta de la tarifa eléctrica.

La utilización directa de aminas o glicoles, sustancias de conocidos efectos favorecedores de la molienda, venía asociándose a la resolución de problemas puntuales, como atascos del molino o episodios acusados de coating (revestimiento) en la carga de bolas. La tarea primordial para los aditivos formulados sobre la base de estas sustancias era, por tanto, convencer de su utilidad también en ausencia de problemas concretos en la molienda. Bien es cierto que en determinadas situaciones no se cuestionaba su utilización, como a la hora de atender la carga de un barco, donde el sobrecosto que

supone el tiempo de estancia en el puerto jugaba a favor de estos aditivos (tanto por los aumentos de producción obtenidos como por la mayor facilidad de carga y descarga, debido a su efecto antiapelmazante).

Cuando los fabricantes decidieron incluir de forma generalizada en sus catálogos la calidad, de requerimientos superiores a los de la actuales normas, muchas instalaciones empezaron a acusar importantes cuellos de botella, con serias dificultades para alcanzar las finuras requeridas. Fue entonces cuando los aditivos de molienda empezaron a ser considerados aliados indiscutibles del cementero, al menos para algunas de las calidades producidas.

El empleo de estos productos aún sufriría un declive en su progresión ascendente, cuando a finales de los 80 comenzó a acometerse una importante puesta al día en la mayor parte de las instalaciones. La sustitución de separadores convencionales por nuevos modelos de separadores de alta eficiencia, y también la incorporación de prensas de rodillos como premolienda, condujeron a sensibles mejoras de rendimiento en la fabricación de cemento. Allí donde ya el aditivo de molienda había demostrado su utilidad, con aumentos de producción en

algunos casos superiores al 30%, la modernización de la instalación eclipsó el buen resultado anterior: al mejorar la eficiencia en la separación de partículas, el separador pasó a hacer parte del trabajo antes encomendado al aditivo. Por otra parte, al disminuir con los nuevos equipos el consumo energético por tonelada producida, el mismo aumento de producción que anteriormente compensaba el coste del producto, a través del ahorro de Kwh/TM, empezaba a ser insuficiente para pagarlo.

En este escenario, lo que supuso la consagración definitiva de los aditivos de molienda fue, como no podía ser menos, la aparición de competidores en el mercado. Basta un dato: en 1985, cuando operaba un único fabricante en el mercado español, el aditivo de molienda de más amplia difusión suponía para el cementero una repercusión de entre 75 y 100 dólares por tonelada de cemento producida (hoy hablaríamos de 45 a 60 céntimos de euro). En la actualidad, con la abundante oferta de que se dispone, la repercusión habitual de productos con prestaciones equivalentes se sitúa en torno a los 15 – 20 céntimos por tonelada. Es decir, el coste de utilización actual "es" un tercio del de antaño (en el supuesto de que se hubiera mantenido constante el valor del dinero en estos 20 años). Naturalmente los márgenes comerciales

ya no son los mismos. Y la consecuencia, como cabía esperar, ha sido la utilización generalizada de estos productos en prácticamente todas las calidades de cemento.

Los coayudantes de molienda o también denominados aditivos para molienda están siendo utilizados por la mayoría de las empresas cementeras, para lograr el tamaño de finura que se desea producir y ser aceptable por el consumidor. El aditivo en primer lugar, es soluble en agua, de color gris oscuro, su densidad a 20°C, es de 1.12 kg/lt. Estos datos son proporcionados por la empresa que produce este aditivo.

2.4.2 Importancia del Aditivo

Estos tipos de aditivos ya son muy utilizados, inclusive se ha sustituido el uso de la mano de obra para minorizar los costos de producción. En Alemania estos ayudantes de molienda ya son utilizados desde hace 15 años y más particularmente en el área de molienda de cemento en donde se requiere que las partículas sean finas, (de superficie específica superior a 3500 cm²/gr.). su utilidad es mayor a medida que aumenta la finura del

comento que se quiere obtener. Al igual de finura de estos aditivos de molienda pueden a veces aumentar sustancialmente la producción del molino, sin embargo no deben de alterar ni provocar la corrosión del blindaje en el interior del molino de bolas.

2.4.3 Mecanismo de acción del Aditivo

Su mecanismo de acción se fundamenta en el proceso de molturación, cuando se producen unas cargas eléctricas libres que provocan una aglomeración de las partículas ya fragmentadas y hacen que esas cubran las bolas de acero contenidas dentro del molino de bolas, reduciendo de este modo, la eficiencia del proceso de molienda (moléculas orgánicas polares) se consigue neutralizar las fuerzas de aglomeración generadas por la fricción entre ellas, beneficiando la separación de las partículas de cemento y mejorando la finura y la granulometría del cemento resultante, así como el rendimiento energético del molido.

2.4.4 Uso Adecuado del Aditivo

Al utilizar este aditivo como ayudante de molienda, se tomará en cuenta la capacidad de producción del molino de bolas, si trabaja en circuito cerrado o abierto, la alimentación del material, el tipo de cemento que se quiere obtener, ya sea Tipo I, Tipo II, Tipo V o el Puzolánico. A continuación se mostrará unos datos para cada tipo de cemento.

Tabla N°8: Tipos de cemento²

Tipo de cemento	Blaine Superficie específica cm ² /g	Aumento del Rendimiento %	Cantidad de Aditivo %
Tipo I	2400 – 3000	Hasta 10	0.01 – 0.03
Tipo II	3000 – 4000	10 – 30	0.02 – 0.06
Tipo V	4000 – 5500	25 – 50	0.04 - 01

Fuente: ² BINDER ULRICH. Prontuario del Cemento. Edic.2. Barcelona – España. Pag.204

² BINDER ULRICH. Prontuario del Cemento. Edic.2. Barcelona – España. Pag.204

III. MATERIALES EQUIPOS Y METODOS

3.1 Aditivo de molienda

- Molino de Bolas - Modelo y características.

Marca	:	Krupp.
Capacidad	:	55 - 60 TM/Hr
Diámetro Int.	:	3.4 m
Largo	:	13.8 m.
Número de Cámaras	:	2
Material de Molienda	:	Bolas de acero
Velocidad Mol.	:	16.8 RPM.

3.2 Instrumentos

- Bidón
- Probetas
- Cronometro
- Balanza dosificadora
- Clinker y yeso

3.3 Análisis del aditivo.

Con respecto a los ensayos de solubilidad del Aditivo de molienda, que se realizó en nuestra experiencia, se ha observado físicamente lo siguiente: En primer lugar, el aditivo es soluble en agua.

Después de 8 días, con el aditivo puro que quedó en la probeta, 260 ml., se observa la formación de un precipitado oscuro, en la siguiente relación:

Probeta:

La relación de precipitado es de 1.67 %.

Figura N° 2: Probeta de Sedimentación

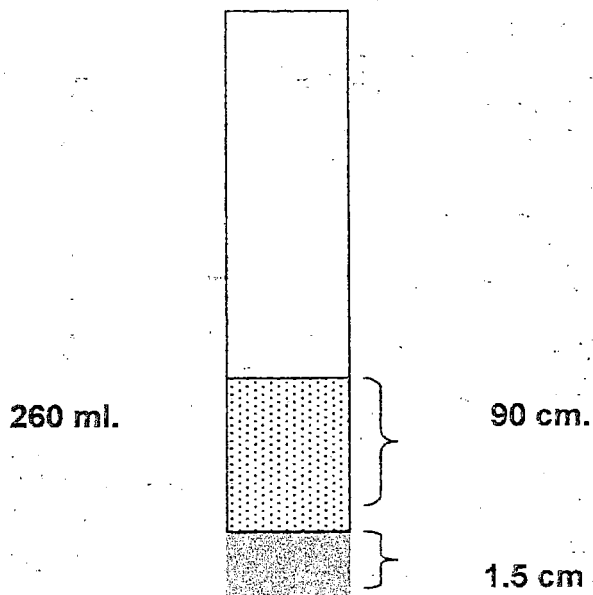
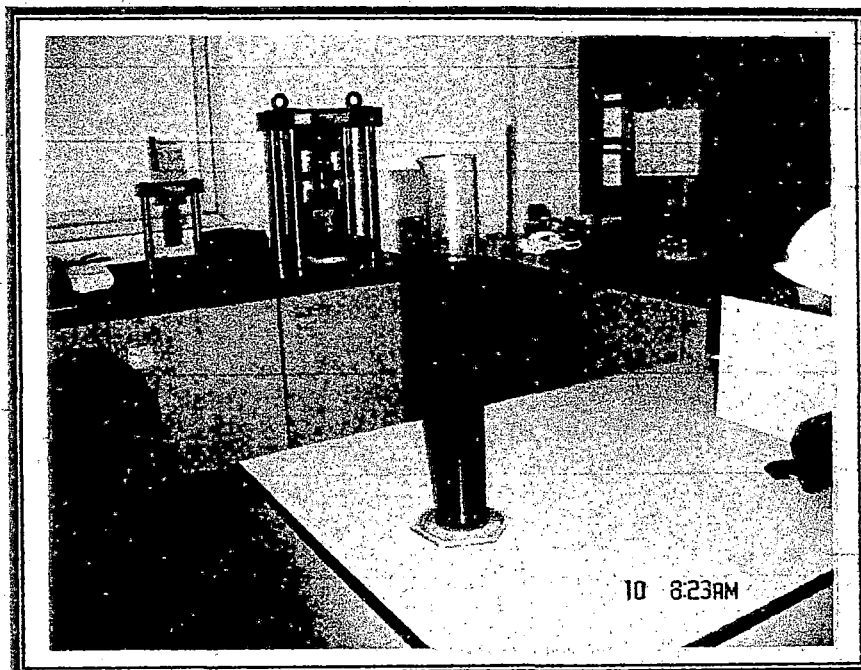


Foto N° 19: Probeta con aditivo



Fuente: Elaboración propia Cementos Lima S.A.

3.4 Método N°1 para medir la densidad.

USO DE UN DENSIMETRO.

Instrumentos y Materiales.

- Un densímetro 1.00 – 2.00 Sp. Gr.
- Una probeta de 1000 ml.
- Termómetro (°C).
- Una cocina eléctrica.

Muestras:

- 2 Lt. Del Aditivo del Bidón numero 1.
- 2 Lt. Del Aditivo del Bidón 2.

Descripción:

- Añadir 1000 ml. De aditivo, primero de la muestra del bidón numero 1, luego de la muestra del bidón numero 2, a la probeta.
- Sumergir el densímetro para determinar la densidad de la solución.

3.5 Método N°2 para medir la densidad

USO DE LA FIOLA.

Instrumentos y Materiales.

- Una fiola de 100 ml.
- Una fiola de 50 ml..
- Termómetro (°C).
- 2 vasos de precipitado de 100 ml.
- Una balaza analítica.
- Una cocina eléctrica.

Muestras:

- 2 Lt. Del Aditivo del Bidón numero 1.
- 2 Lt. Del Aditivo del Bidón numero 2 .

Descripción:

- Pesar las fiolas, tanto la de 100 ml y la de 50 ml. Añadir aditivo a la fiola de 100 ml, hasta la marca, para la muestra del bidón número 1.
- Añadir aditivo a la fiola de 50 ml, hasta la marca, para la muestra del bidón número 2 .Pesar las fiolas, tanto de 100 ml, como la de 50 ml.
- Restarle la tara, y relacionarlo con el volumen de cada fiola.

3.6 Procedimiento para la Dosificación del Aditivo.

- 1 Se deja caer el aditivo en la balanza dosificadora, tomando en cuenta, el tiempo y volumen del material que está cayendo hacia el molino de bolas.

- 2 Posteriormente, se tomará los mejores datos obtenidos para que se ajuste a los requerimientos de los parámetros.¹

3.7 Control del Flujo en el Tanque

- 1 Por medio de probetas y tubos de ensayo, se hace a escala pequeña una dilución del aditivo.
- 2 Luego, se traslada a cantidades reales de producción, y se almacena en los tanques de material de concreto.

Foto N° 20: Almacenamiento de Aditivo



Fuente: Elaboración propia - Cementos Lima S.A.

¹ ver tabla N° 9 resultados

3 Este aditivo es controlado desde el panel de control, o sea que si faltase aditivo, automáticamente se hace saber al jefe del área para su mayor alimentación.²

• En las pruebas del aditivo los parámetros a controlar son:

- Flujo de aditivo.
- Temperatura del Clinker.
- Altura libre de aditivo en el tanque.
- Producción por hora del Molino.
- Consumo Específico de Energía.
- Chequeo físico de Clinker.

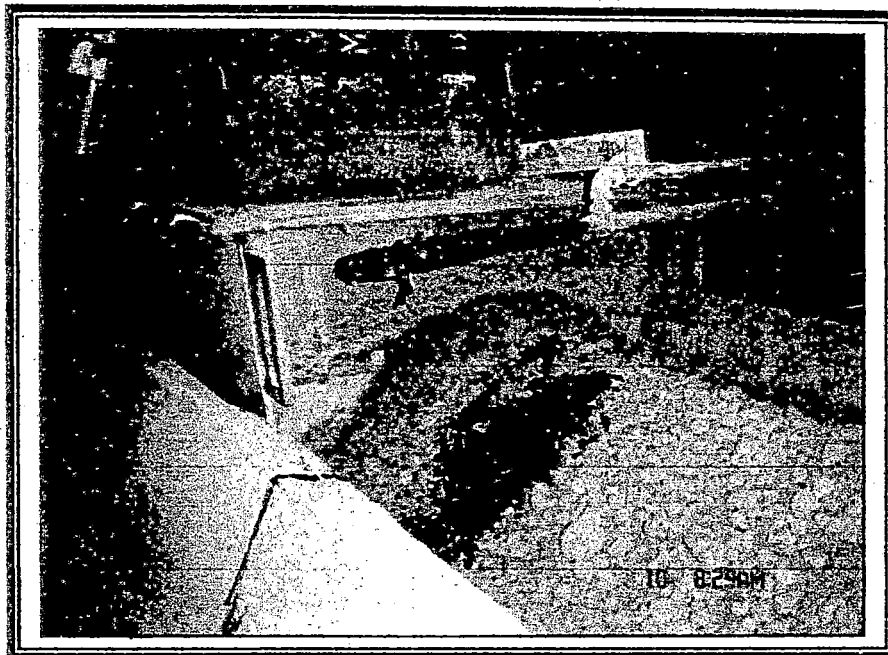
• La dosificación del aditivo, en la prueba, se obtuvo :

■ Densidad	:	1.03 Kg/lit.
■ Dosis	:	0.200 kg/Tn.
■ Porcentaje	:	0.02 %
■ % Agua	:	0.00
■ % Aditivo	:	100.

• Los datos tomados de los parámetros: flujo de aditivo, temperatura de clinker y altura libre de aditivo, se encuentran en las siguientes tablas.³

² ver tabla 13 en resultados

Foto N°21: Dosificación de aditivo al clinker (molino de bolas)



Fuente: Elaboración propia – Cementos Lima S.A.

³ Tablas 12 y 13, en resultados

IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Análisis y Resultados del Muestreador Automático

a) Análisis químico.

Procedencia: Laboratorio de Rayos X Control de Calidad

Tabla N°8: Resultados del Equipo de Rayos X

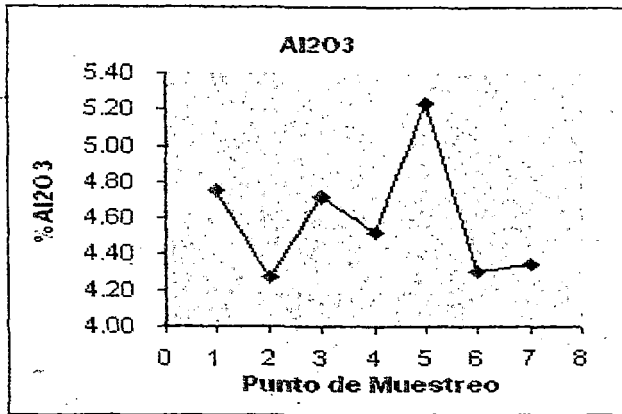
Punto	Descripción	ID de Muestra	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
1	Muestreador Manual 241 FR1 de ingreso a de Faja 241FT3	2007015775	4.76	42.40	1.91	1.22
2	Alimentación del Elevador (Descarga total de cuchilla cuarteadora)	2007015784	4.27	43.30	1.84	1.18
3	Descarga del 1er Cuarteador Rotatorio	2007015759	4.72	43.30	1.86	1.26
4	Rechazo del 1er Cuarteador Rotatorio	2007015757	4.52	43.5	1.78	1.19
5	Rechazo del 2do "pantalón"	2007015758	5.24	42.5	2.05	1.09
6	Alimentación del 2do Cuarteador Rotatorio	2007015774	4.31	43.3	1.85	1.34
7	Baldes (Descarga del 2do Cuarteador Rotatorios)	2007015776	4.35	43.2	1.89	1.22

Fuente: elaboración propia

Desviación estándar:	0.34	0.43	0.08	0.08
Valor Mínimo	5.24	43.50	2.05	1.34
Valor Máximo	4.27	42.40	1.78	1.09
Variación Porcentual (Entrada y Salida del circuito)	8.61%	-1.89%	1.05%	0.00%
% de Desviación estándar	7.49%	1.01%	4.48%	6.31%

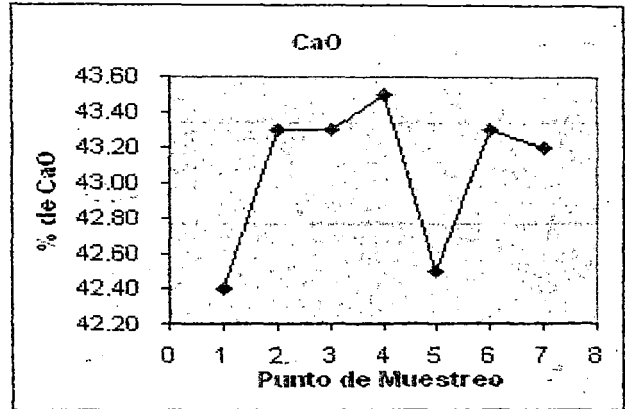
b) Gráficos de tendencia

Gráfica N°2: Tendencia del Al_2O_3



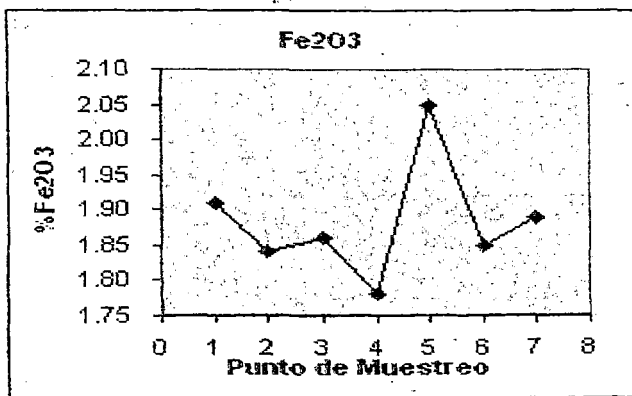
Fuente : Elaboración propia

Gráfica N°3: Tendencia del CaO



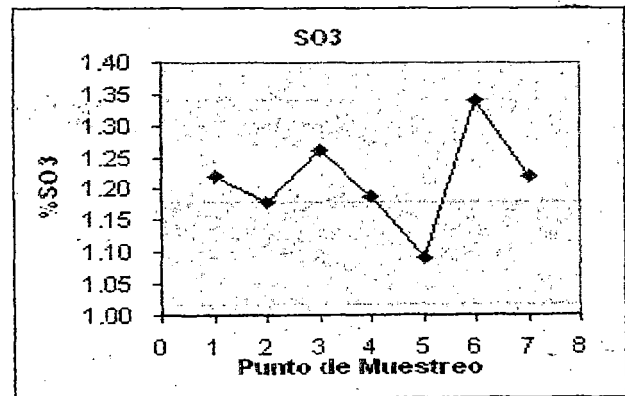
Fuente : Elaboración propia

Gráfica N°4: Tendencia de Fe_2O_3



Fuente : Elaboración propia

Gráfica N°5: Tendencia de SO_3



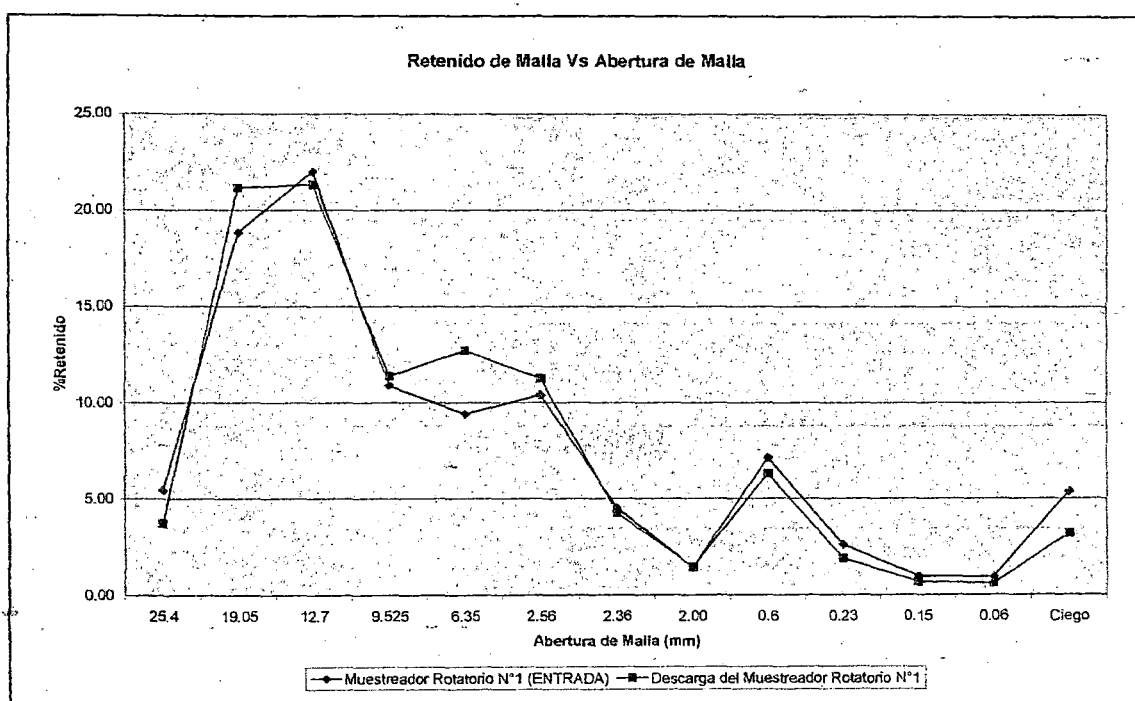
Fuente : Elaboración propia

Según los resultados se puede apreciar que la variación máxima se encuentra en el óxido de aluminio el cual presenta un 8% de variación respecto al valor de entrada al circuito.

c) Análisis Granulométrico:

El análisis granulométrico por equipo (entrada y salida del material) se tiene a continuación,

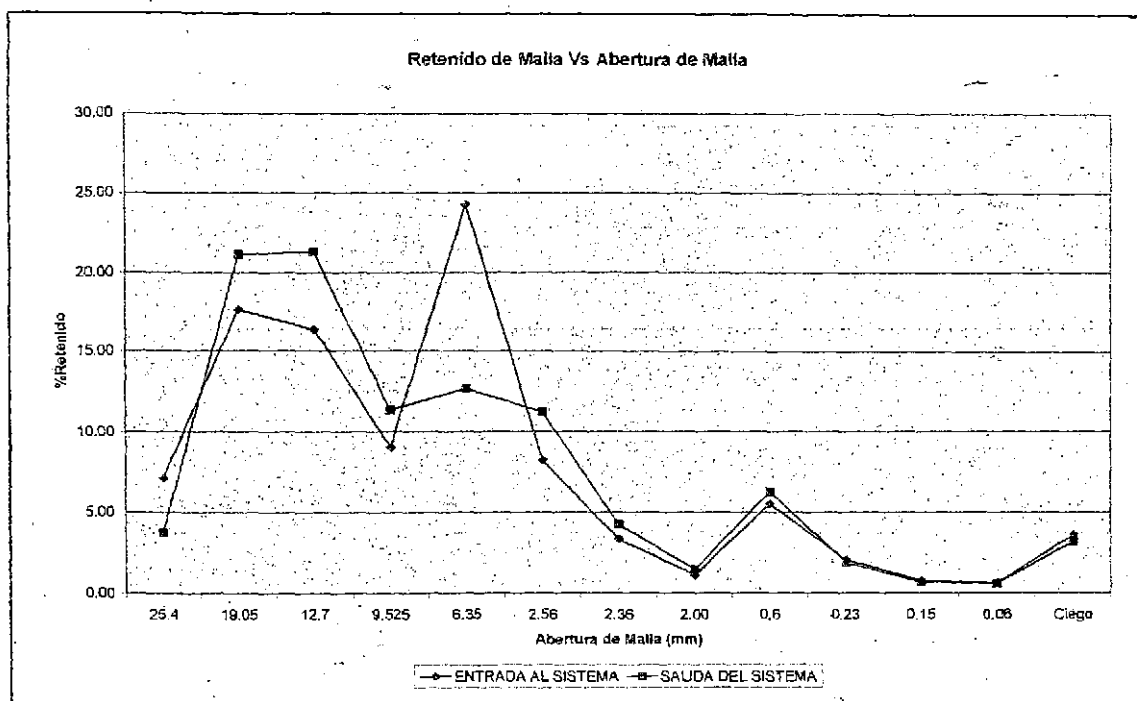
Grafica N° 6 : Muestreador Rotatorio N°1



Fuente: Elaboración propia

Se puede observar que la granulometría entre la entrada y salida del cuarteador rotatorio 1 es muy parecida, no presenta mayores variaciones.

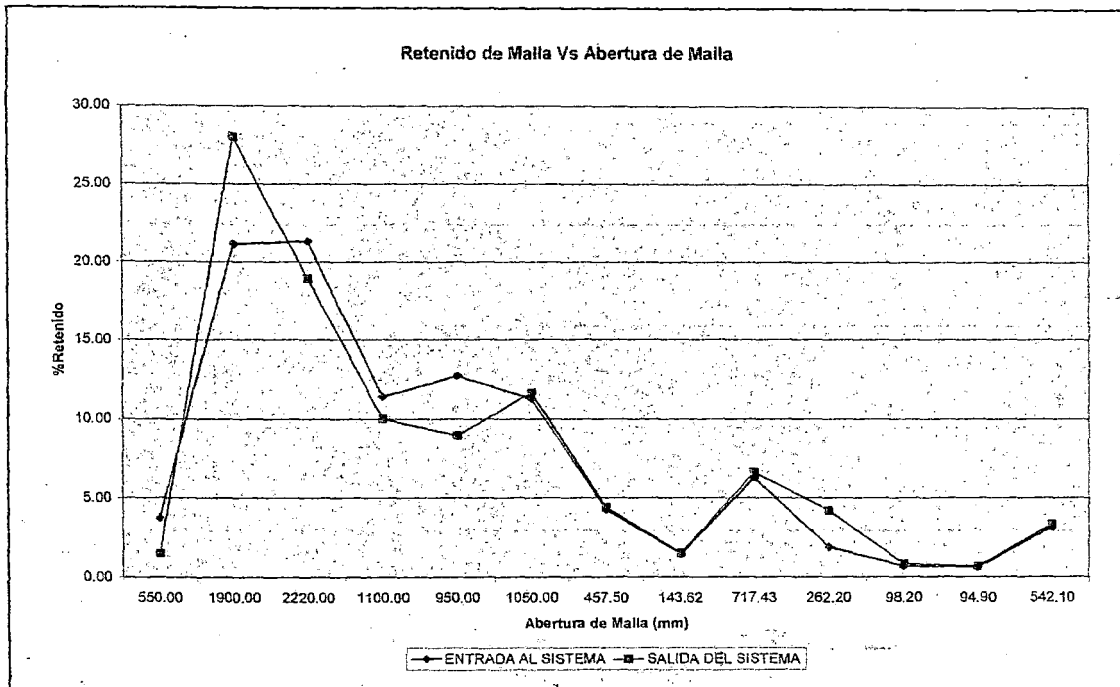
Grafica N° 7: Conjunto de Pantalones entre el Muestreador 1 y 2:



Fuente: Elaboración propia

Se observa que existe una ligera variación entre las aberturas de malla 2.56 mm y 9 mm.

Grafica N° 8: Segundo Cuarteador Rotatorio y bolsas automáticas:



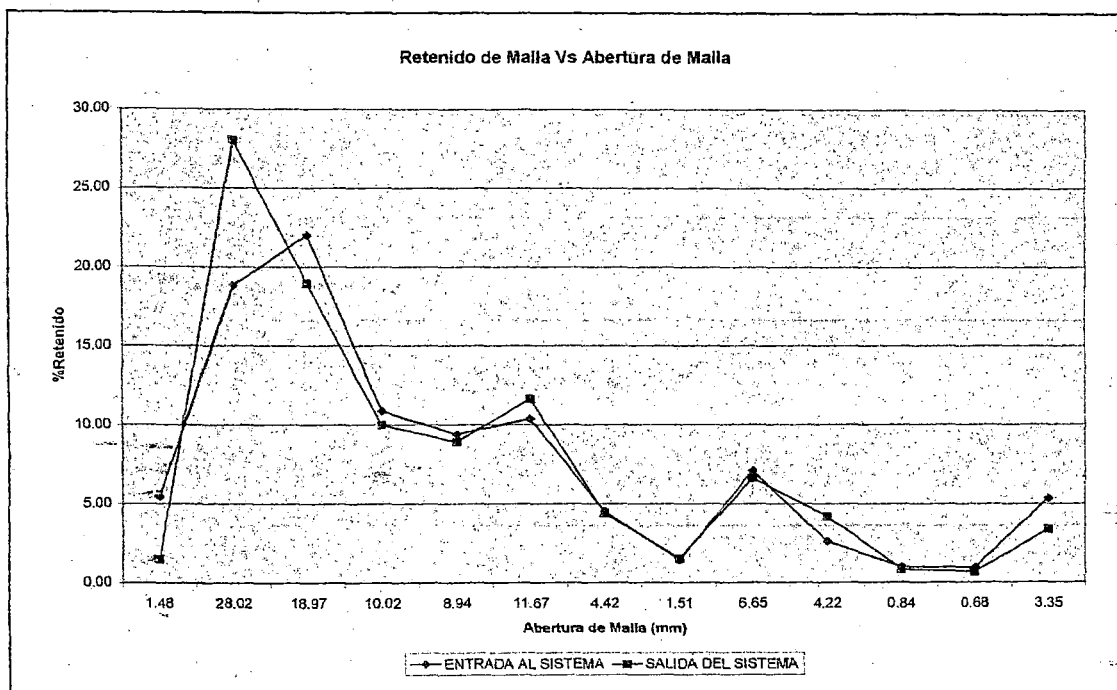
Fuente: Elaboración propia

No presenta mayor variación en el análisis granulométrico

d) Análisis Granulométrico Bolsas Automáticas:

A continuación se presenta la gráfica de %Retenido Vs Abertura de Malla de la entrada al circuito (alimentación de cuarteador rotatorio N°1) y la salida del mismo (bolsas automáticas).

Grafico N° 9 : % Retenido / Abertura de mallas



Fuente: elaboración propia

Se puede observar que el circuito del muestreador automático no varía en gran medida la granulometría del material.

4.1.1 Para el aditivo de molienda:

Se utilizó un volumen de 100 ml

- Bidón numero 1

Tabla N° 9

Bidón 1		
Pesos (gr.)	Densidad (gr/ml)	Densidad (Kg/L)
105,91	1,0591	1,0591
105,60	1,0560	1,0560
105,63	1,0563	1,0563

Densidad promedio:
1,0571 Kg/L

Aspecto Físico:

- Color pardo oscuro
- Poco viscoso

Fuente: Elaboración propia

- Bidón numero 2

Tabla N° 10

Bidón 1		
Pesos (gr.)	Densidad (gr/ml)	Densidad (Kg/L)
100,40	1,0040	1,0040
101,00	1,0100	1,0100
99,85	0,9985	0,9985

Densidad promedio:
1,0042 Kg/L

Aspecto Físico:

- Color miel
- Aspecto aceitoso

Fuente: Elaboración propia

4.2 Determinación de la densidad del aditivo

4.2.1 Primer Método

Utilizando un densímetro de medida 0.9 – 2.00 gr/ml

Bidon 1

T°C = 20 °C

Densidad = 1, 09 Kg/ L

Bidon 2

T°C = 18 – 20 °C

Densidad = 1,03 Kg/L

4.2.2 Segundo Método

Utilizando una Fiola, volumen fijo

Tabla N° 11

Variables	Bidon 1	Bidon 2
Temperatura (°C)	20	18 – 20
Tara (gr.)	49.60	37.27
Volumen (ml.)	100	50
Wt (gr.)	158.96	88.70
WI (ml.)	109.36	51.43
Densidad (Kg/L)	1,0936	1,0286

Fuente: Elaboración propia

Wt = peso total (tara + masa del aditivo)

WI = peso del liquido (aditivo)

- o Los análisis determinados por los dos métodos dan como resultado:

Bidón numero 1: Temp: 20 °C , Densidad 1.09 Kg/Lt.

Bidón numero 2: Temp: 18-20°C Densidad 1.03 Kg/Lt.

Tabla N° 12

CONTROL DE FLUJO DEL ADITIVO Y ALTURA LIBRE DEL TANQUE DE ALMACENAMIENTO		
HORA	ALTURA LIBRE DEL TANQUE (cm)	FLUJO VOLUMÉTRICO (ml/30seg)
5:20:00 p.m.	69	95
		96
		96
		96
		96
10:00:00 p.m.	74 cm	95,5
		97
		97,5
		97
		97
09:40:00 a.m.	79 cm	95
		96
		96
		96
		96

Fuente: Elaboración propia

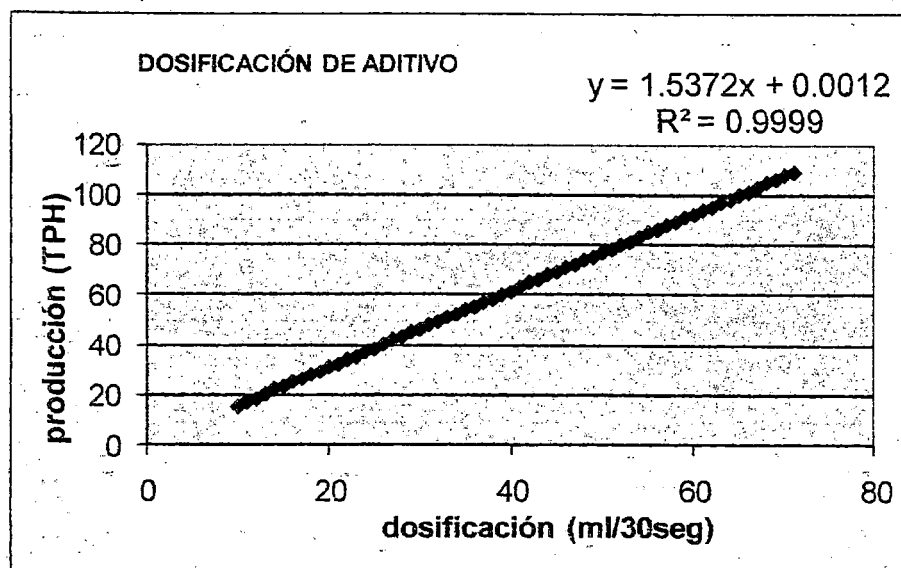
DOSIFICACIÓN EN EL MOLINO DE BOLAS

Tabla N° 13

777	AL 300g	T 200	AL 200g
10	15	41	63
11	17	42	65
12	18	43	66
13	20	44	68
14	22	45	69
15	23	46	71
16	25	47	72
17	26	48	74
18	28	49	75
19	29	50	77
20	31	51	78
21	32	52	80
22	34	53	81
23	35	54	83
24	37	55	85
25	38	56	86
26	40	57	88
27	42	58	89
28	43	59	91
29	45	60	92
30	46	61	94
31	48	62	95
32	49	63	97
33	51	64	98
34	52	65	100
35	54	66	101
36	55	67	103
37	57	68	105
38	58	69	106
39	60	70	108
40	61	71	109

Fuente: Elaboración propia

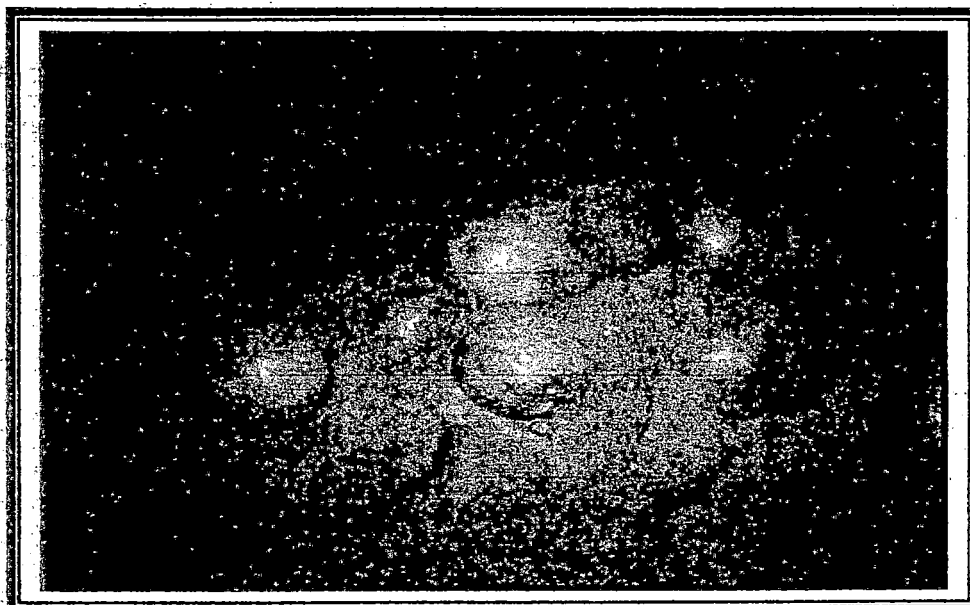
GRAFICA N° 2 de la TABLA N° 13



Fuente : Elaboración propia

OBSERVAMOS: que teniendo una buena dosificación y proporcionándole un tiempo determinado en el desgaste de las bolas de acero, el material final será de mejor calidad.

Foto N° 22: Interior del molino de bolas sin adhesión de materia



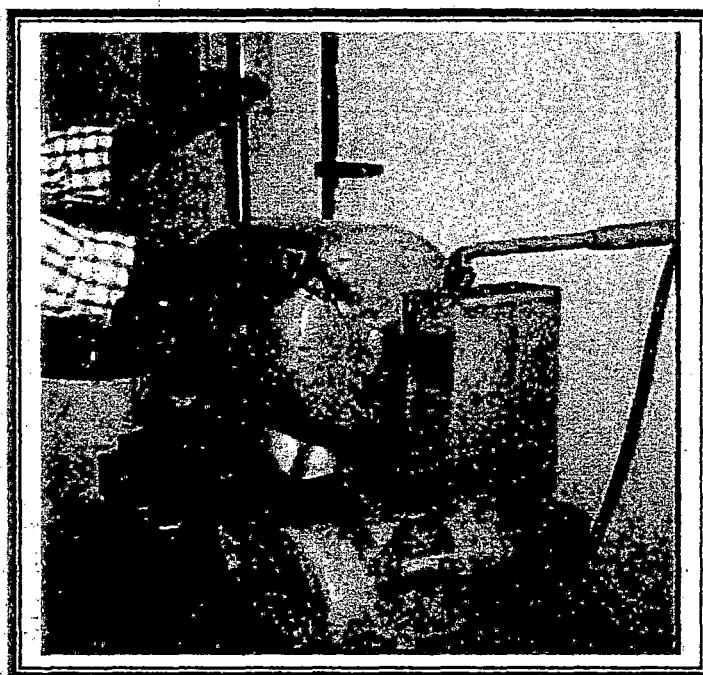
Fuente: Elaboración propia Cementos Lima S.A.

V. ESTUDIO ECONOMICO

5.1 Nivel de Laboratorio

- Potencia eléctrica del molido de laboratorio 0.396 KW
- Costo de la energía eléctrica \$/KWH = 0.0437
- Costo del aditivo \$ 2067 (Unidad de 1150 kg)

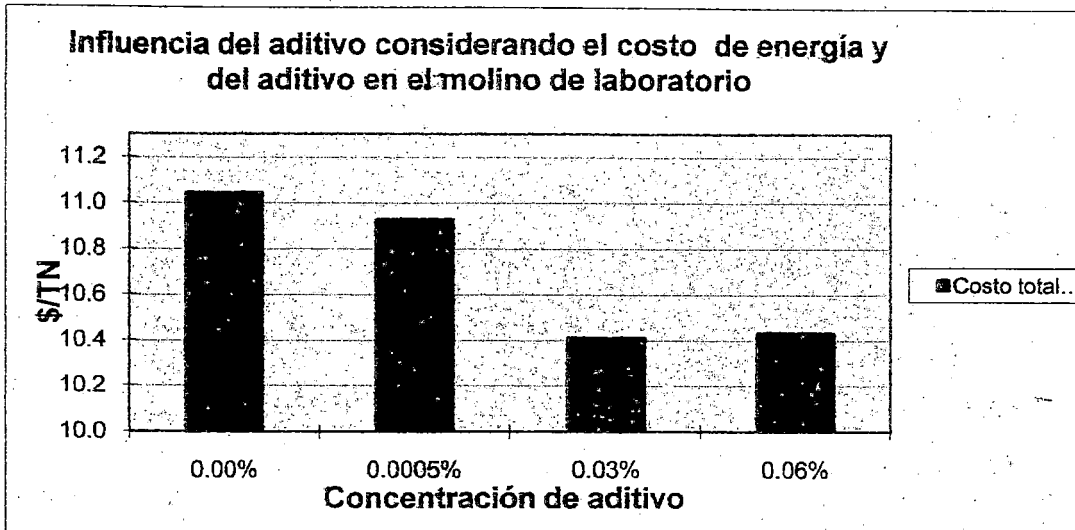
Foto N° 23: Molino de bolas Nivel Laboratorio



Fuente: Elaboración propia

El costo de fabricación a nivel de laboratorio considerando solamente el precio de la energía eléctrica y el costo de la cantidad de aditivo utilizado en la molienda.

Grafica N° 3

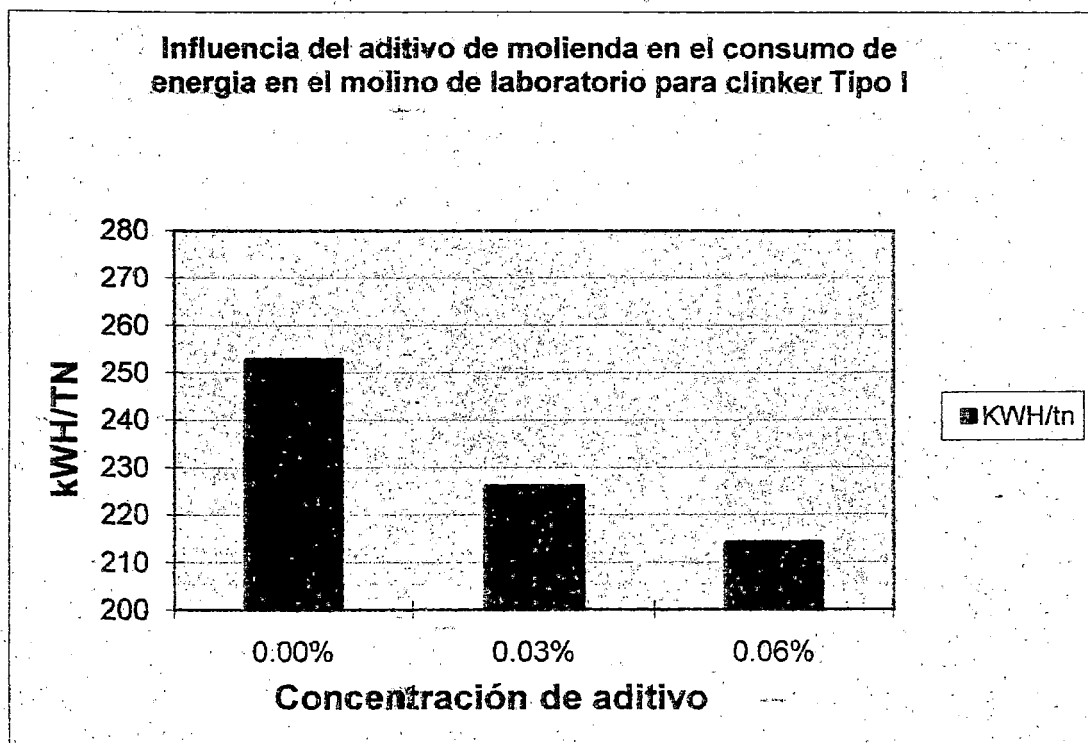


Fuente: Elaboración propia

5.2 Consumo de Energía

Realizando la medición de voltaje/amperaje de molino de bond y tiempo de molienda, se determina el consumo de Energ./Ton hasta conseguir el blaine

Grafica N° 4

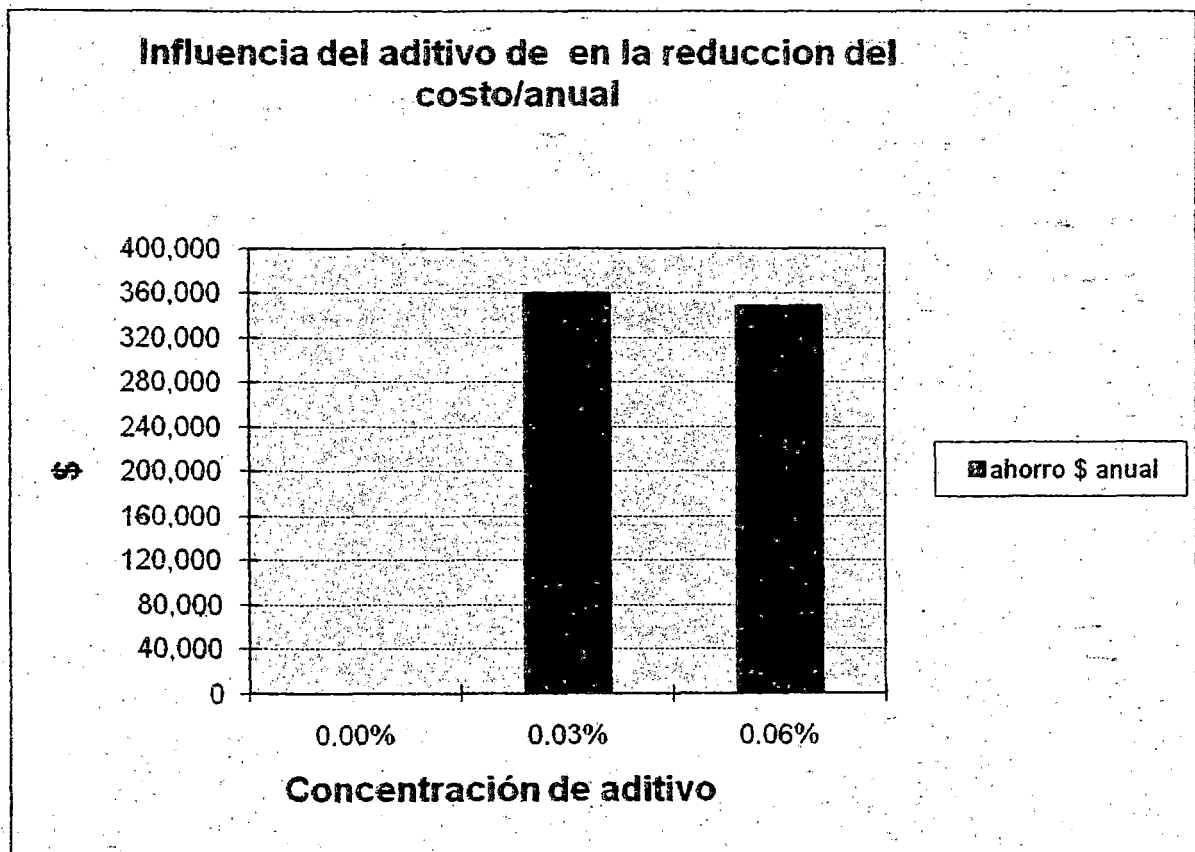


Fuente: Elaboración propia

5.3 Dosificación Óptima.

Considerando los precios actuales de la energía eléctrica y del aditivo, y tomando como referencia la cantidad exportada del año 2008, los costos de producción se reducen, donde la dosificación óptima para el cemento TI sería 0.03% en peso

Grafica N°5



Fuente: Elaboración propia

5.4 Cuadro comparativo de costos.

El cuadro siguiente nos da a conocer cantidades de consumo y costos operacionales a nivel de laboratorio utilizando un molino de bolas.

Tabla N° 14

Tablas de resultados del cemento Tipo I			
# vueltas / rpm	8500	7600	7200
Conc aditivo %peso	0.00%	0.03%	0.06%
Tempo molienda min	115	103	97
Tempo molienda hr	1.91	1.71	1.62
Potencia kWh	0.76	0.68	0.64
Peso tn	0.003	0.003	0.003
KWH/tn	253	226	214
Costo \$/kWh	0.0437	0.0437	0.0437
Costo \$/tn	11.0	9.9	9.4
costo aditivo \$/tn		0.54	1.08
Costo total \$/tn	11.04	10.41	10.43
ahorro \$/tn	0	0.630	0.610
produccion anual	570828	570828	570828
ahorro \$ anual	0	359,574	348,342

Fuente: Elaboración propia

VI. CONCLUSIONES

- Se analizaron las muestras de la Materia Prima en la cancha de pre homogenización que son captadas por el sistema de muestreador automático de una tamaño de partícula de aproximadamente 1 pulgada. (**Diagrama N°1**) por medio de una cuchilla rotatoria (**Foto N° 11**) el 0.055% del total de muestra y al final del circuito el 0.0012% de la muestra total (bolsas automáticas).
- En los resultados químicos (**Tabla N° 8**) si bien se muestran variaciones entre puntos distintos durante el circuito, en la entrada y salida del sistema presentan variaciones mínimas a excepción del Al_2O_3 (8% aproximadamente), estas serian las cantidades para la elaboración de la harina cruda.
- Los análisis granulométricos a lo largo de los puntos muestreados en el circuito no presentan diferencia significativa.
- Los resultados químicos y granulométricos de las muestras tomadas durante el circuito del sistema automático muestran una ligera variación en los valores, por lo tanto se puede concluir que el sistema de muestreo automático es representativo lo cual con la adición del aditivo en la zona de molienda de cemento será la óptima.

- Estos factores podrían estar determinados por la forma de toma de muestra por parte de los operarios y por el mal funcionamiento de las bandejas automáticas ubicadas al final del circuito y de donde se extrae la muestra final de manera incorrecta.
- Asimismo otro factor a evaluarse es la cuchilla de corte transversal ubicada al inicio del circuito, como se afirma, dentro del mismo el material no varía significativamente en su composición química y granulometría, sin embargo debe tenerse en cuenta que ésta cuchilla puede no estar tomando una muestra representativa del material transportado hacia la cancha de Pre homogenización
- A nivel de laboratorio **(5.3)** se demuestra que el aditivo contribuye a minorizar costos de fabricación y maximizar la calidad del producto.
- Al tener la buena dosificación del aditivo de cemento y el buen almacenamiento del aditivo, como hemos dado conocer, el aditivo se comportará con buena eficiencia en el momento que se alimenta en el molino. Generando un buen tamaño de partícula.
- Según los resultados tenemos una dosificación óptima del aditivo de molienda dosificando un 0.03% en peso de producto **(Tabla N° 14)**

- La optimización en la dosificación del aditivo se logra teniendo en cuenta importantes parámetros, como las propiedades del cemento y del clinker juntamente con las características operacionales de operatividad de la planta.
- El aditivo puede trabajar por igual en circuitos de molienda cerrado y/o abiertos con separadores de alta eficiencia.
- El aditivo de molienda contribuye en la reducción de costos de producción, logrando un incremento de radio en la carga, trabajando con un Blaine de 3700 +/- 100 para el Tipo I de Cemento.
- Se concluye que, el aditivo que se plantea en esta tesis, es de muy buen rendimiento a esas condiciones.

VII. RECOMENDACIONES

- ✦ Se recomienda modificar el tiempo de cambio de posición de las bolsas automáticas de 30 minutos a 15 minutos, para tener un mejor muestreo y obtener los resultados químicos mas exactos para el control de la composición de los módulos de los componentes, para la elaboración de la harina cruda
- ✦ Evaluar la forma de muestreo de los operarios verificando que efectúen en forma correcta el vaciado de los recipientes y la captación de la muestra.
- ✦ Considerar la instalación de un cuarteador que sea utilizado por los operarios para homogenizar las muestras obtenidas en las bolsas automáticas.
- ✦ Evaluar y corregir el funcionamiento cuchilla cuarteadora de tipo transversal en la entrada del circuito, ya que ésta podría ser uno de los factores de no representatividad.
- ✦ Se recomienda realizar una evaluación periódica del sistema de muestreo automático y de los equipos que lo conforman ya que por el uso se puede descalibrar.

- ↓ Mantener constante las balanzas dosificadoras de Clinker y yeso
- ↓ Mantener la dosificación y concentración del aditivo constante para no generar diferencias en lotes de producción, para esto se debe de controlar estos parámetros 1 vez por turno.
- ↓ Después de las pruebas realizadas, se recomienda poner un sistema de agitación dentro del tanque, para que el volumen del aditivo se encuentre en constante movimiento, para que no se genere algún posible precipitado.
- ↓ Tener en cuenta la temperatura con que se está manipulando el aditivo, para no causar daños humanos irreversibles.
- ↓ Se recomienda adquirir el aditivo con el sello de garantía de la misma empresa, para evitar pérdidas posteriores en la empresa.
- ↓ Hacer el mantenimiento de limpieza de los tanques de almacenamiento del aditivo cada 3 meses de uso para evitar posibles crecimientos de microorganismos generados por el agua ya que este es usado para diluir el aditivo.

VIII. REFERENCIALES

- ❖ Otto Labahn " Prontuario del Cemento ", 5ª. Edición Española.
Editores Técnicos Asociados S.A. Maignón, 26-08024
Barcelona – España 1985
- ❖ Quiroz, I. Operaciones Unitarias en procesamiento de minerales.
Lima, 1990
- ❖ H.F.W. TAYLOR, **QUIMICA DEL CEMENTO**, TOMO I, Ediciones
URMO 1964, Pág.50 – 63.
- ❖ Estudio y Optimización de formulaciones para Clinker con diferentes
aportaciones de fluorita en materias primas de Lima-Perú. Cemex
enero 2003.
- ❖ Duda, W. Manual Tecnológico del Cemento. Editores Técnicos
Asociados, S.A. Barcelona, 1977.
- ❖ PRONTUARIO DEL CEMENTO, España – Madrid, edición 2002
- ❖ MAGOTEUX, Empresa exportadora de aditivos en el mundo, pagina
web, www.magoteux.com.br

- ❖ Duda, W. H: Cement-Data-Book, 2. Auflage – Wiesbaden und Berlin:
Bauverlag GmbH 1978.

REFERENCIAS EN INTERNET:

- ❖ [/article.aspx?cod=61&cat=3](#)

PROCESO DE PRODUCCION DE LA PLANTA DE ATOCONGO

- ❖ [http://www.cementoandino.com/proceso_produccion.aspx?cod=36&len=1&pag=36&grp=1](#)

PROCESO DE FABRICACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND

- ❖ [http://www.grupominetti.com/ppc_minetti/minetti_ppc.html](#)

- ❖ **PROCESO DE PRODUCCION DEL CEMENTO PORTLAND**

<http://www.oficemen.com/>

IX. APENDICE

APENDICE A: *Exportación de Clinker y Cemento*

APENDICE B: *Diagrama de flujo por bloques*

APENDICE C: *Diagramas de Procesos del Cemento*

X. ANEXOS

ANEXO 1: *Método de prueba estándar para poder calorífico del carbón y el coque*

ANEXO 2: *Método de prueba estándar para el azufre total en el análisis de las muestras de carbón y coque*

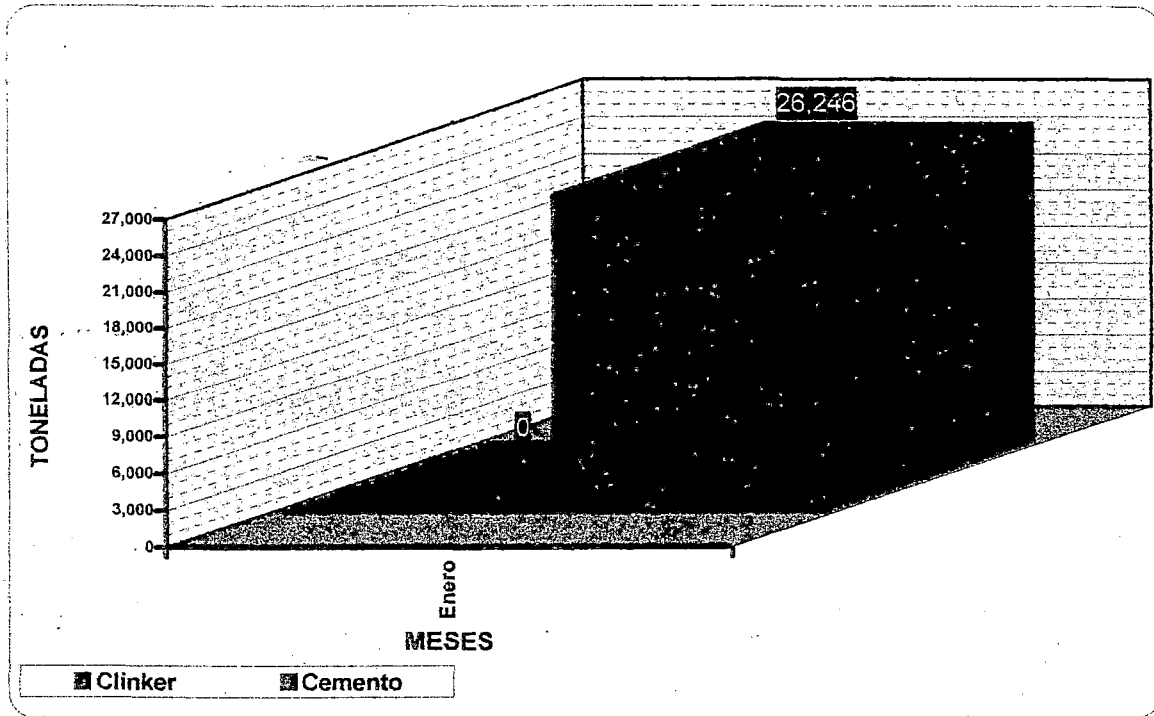
ANEXO 3: *Nomas para la calibración de mallas*

APENDICES

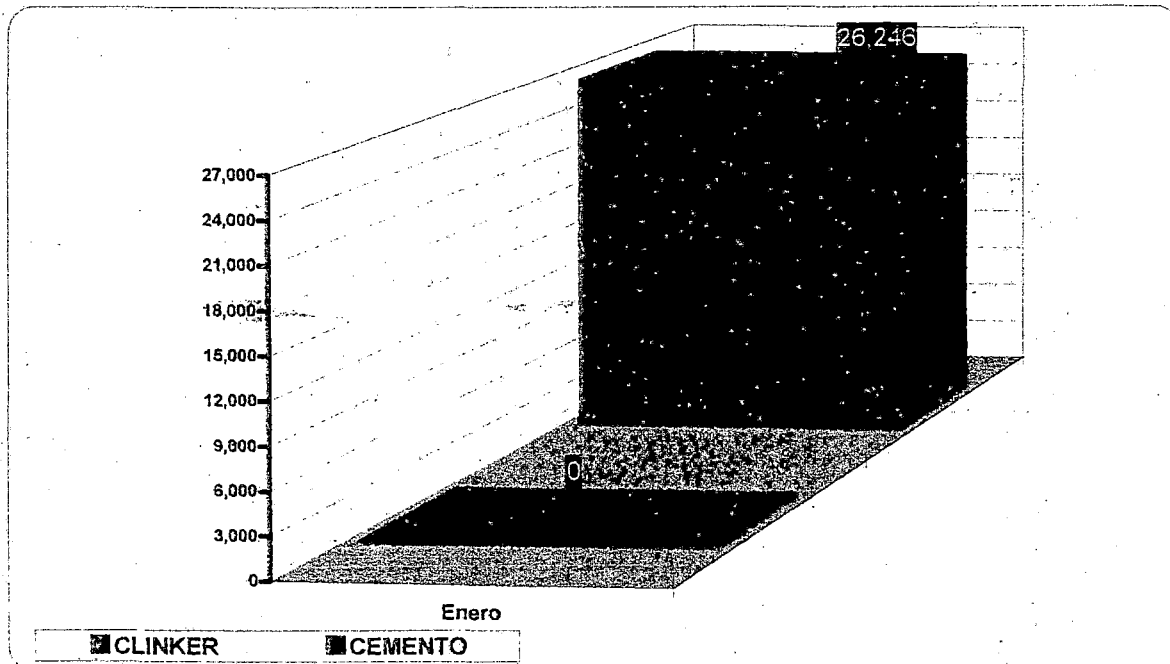
APENDICE A



EXPORTACIONES DE CLINKER Y CEMENTO

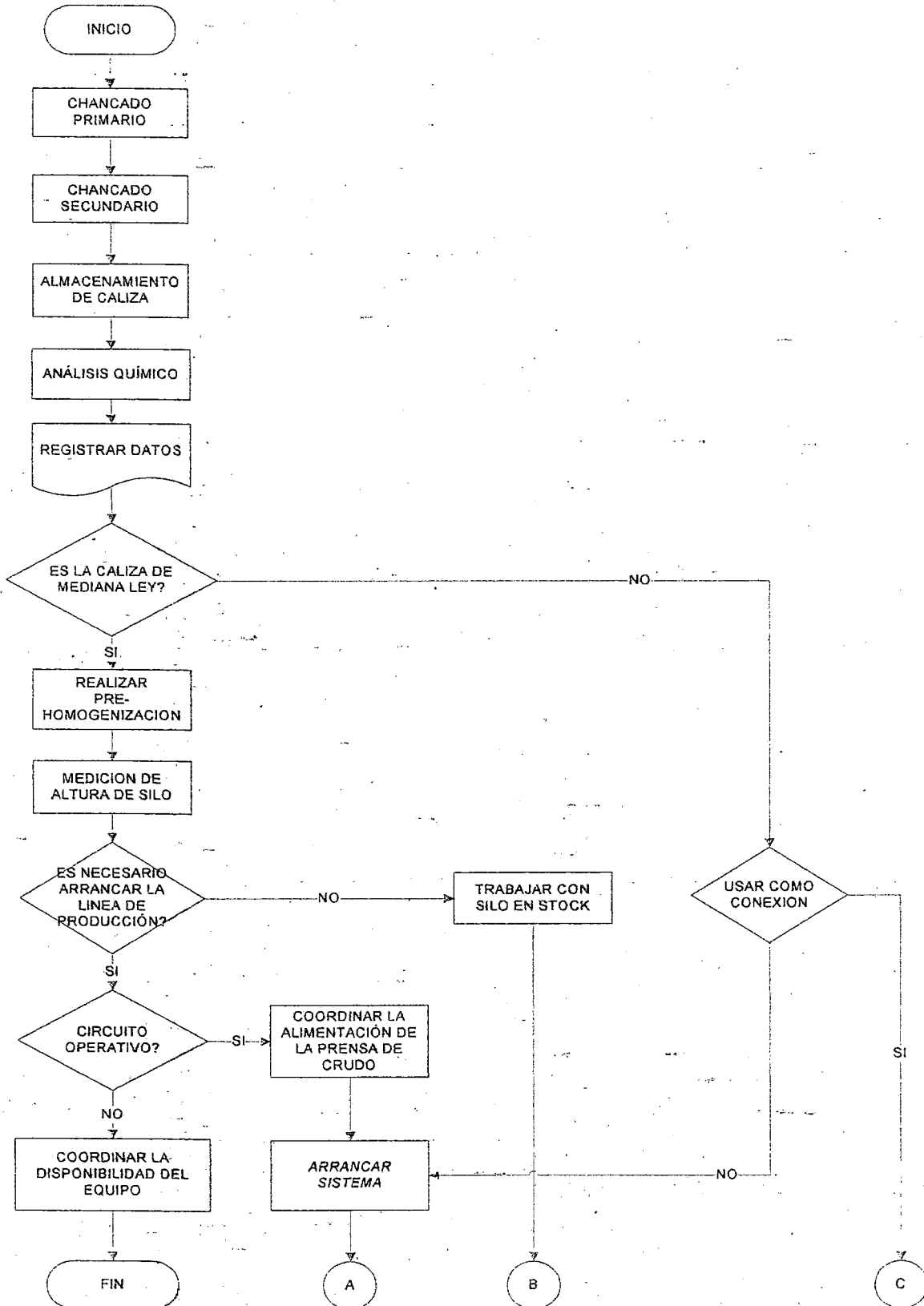


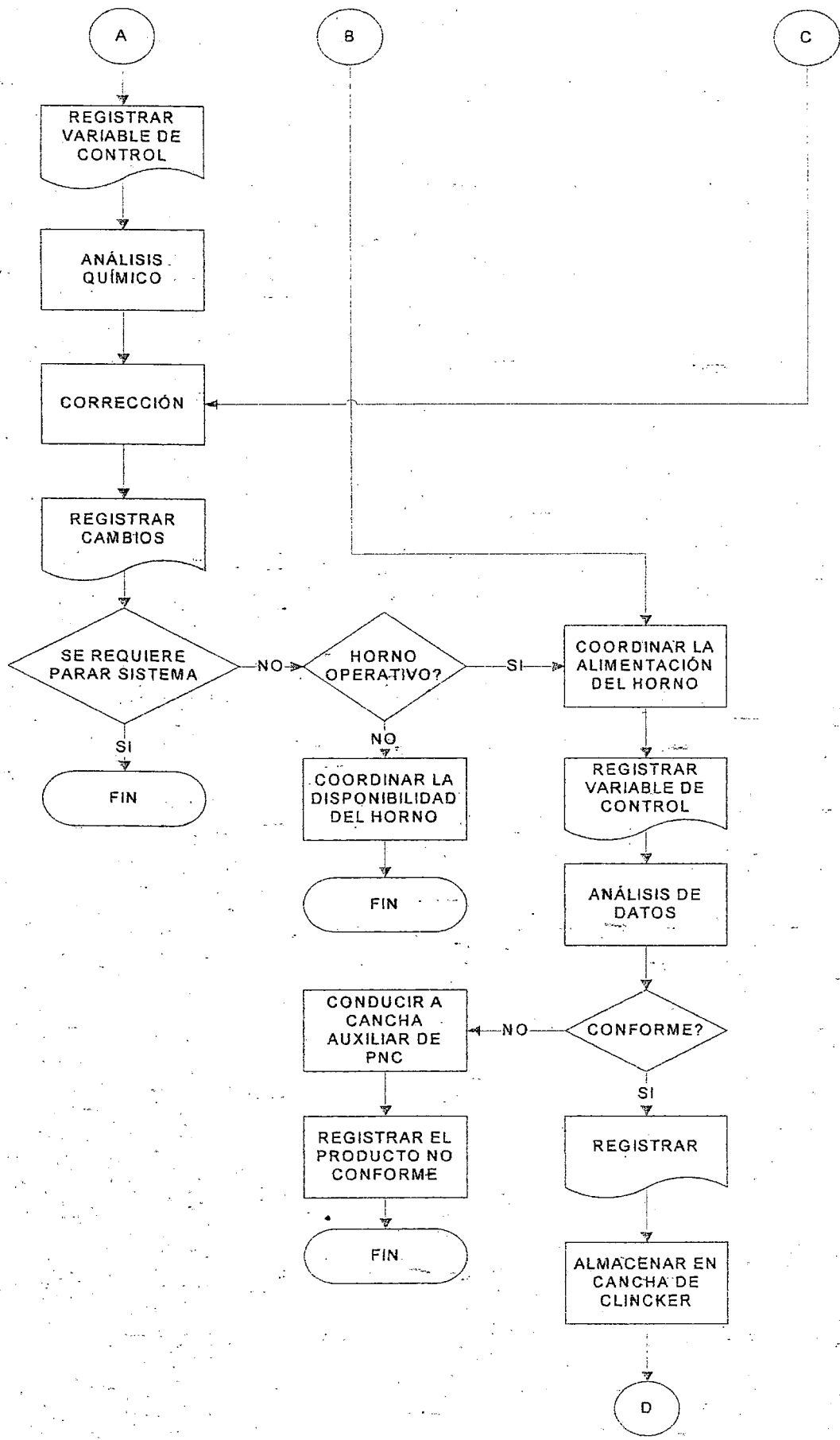
EXPORTACIONES ACUMULADAS DE CLINKER Y CEMENTO ENERO 2007

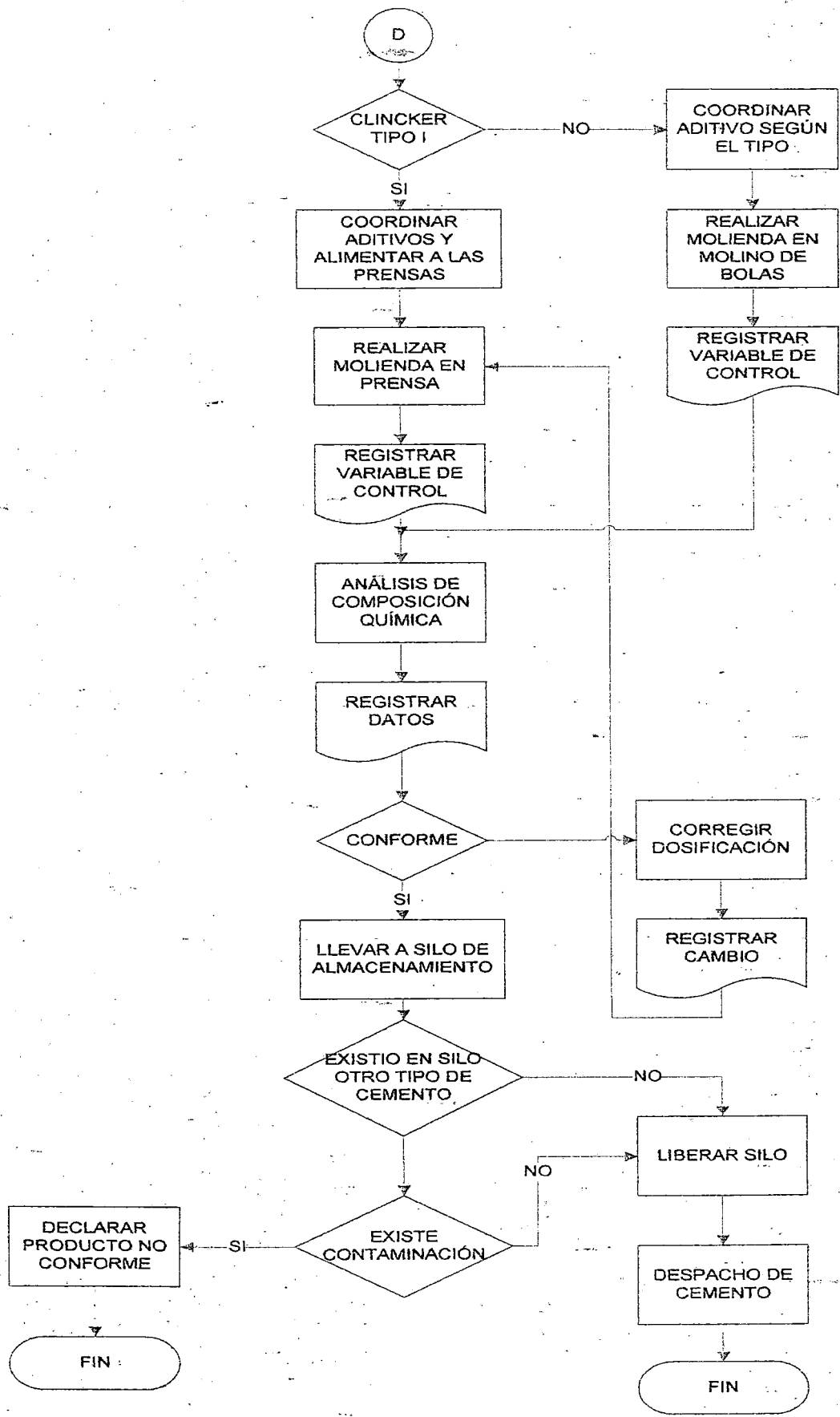


APENDICE B

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO

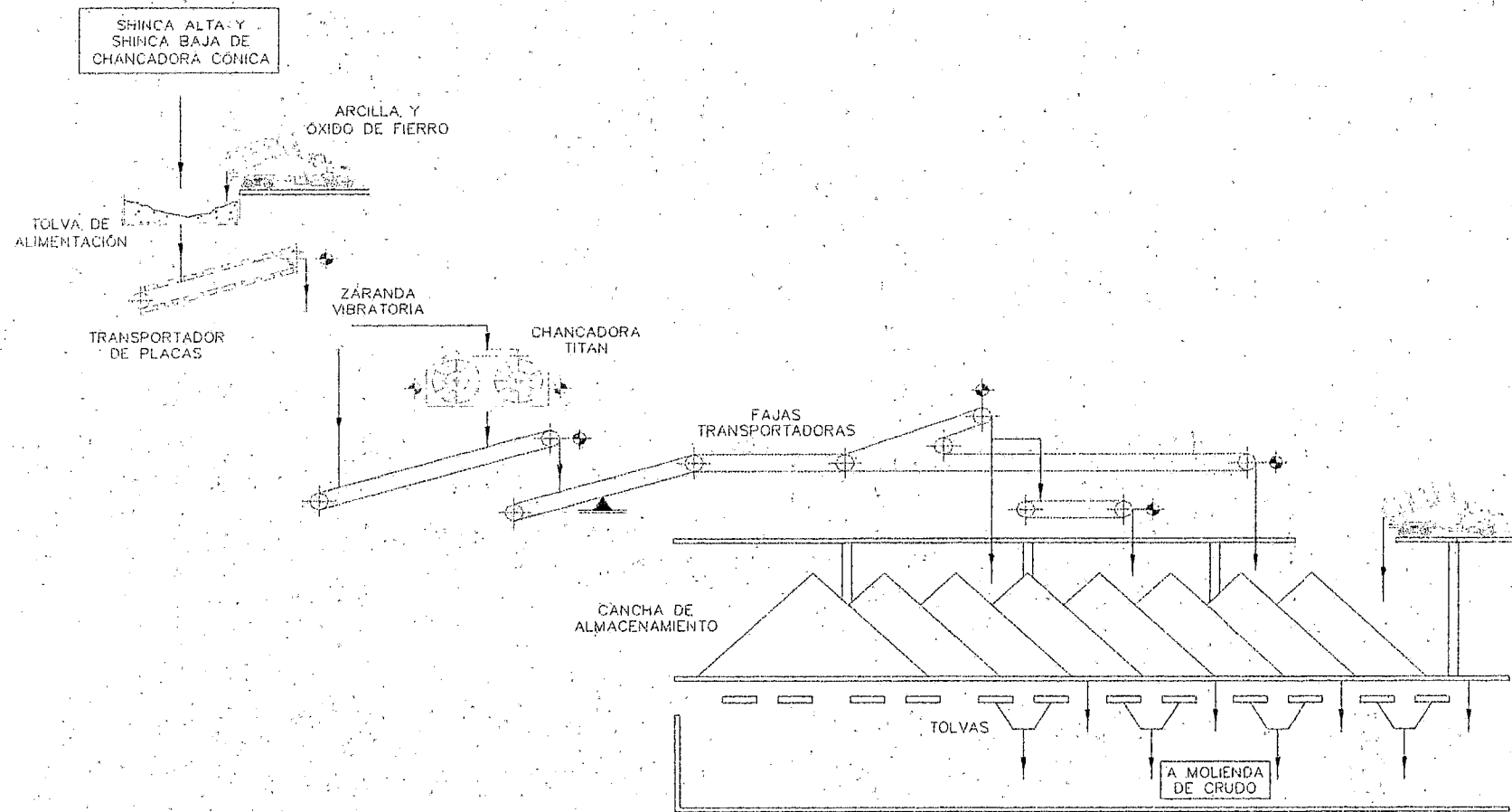




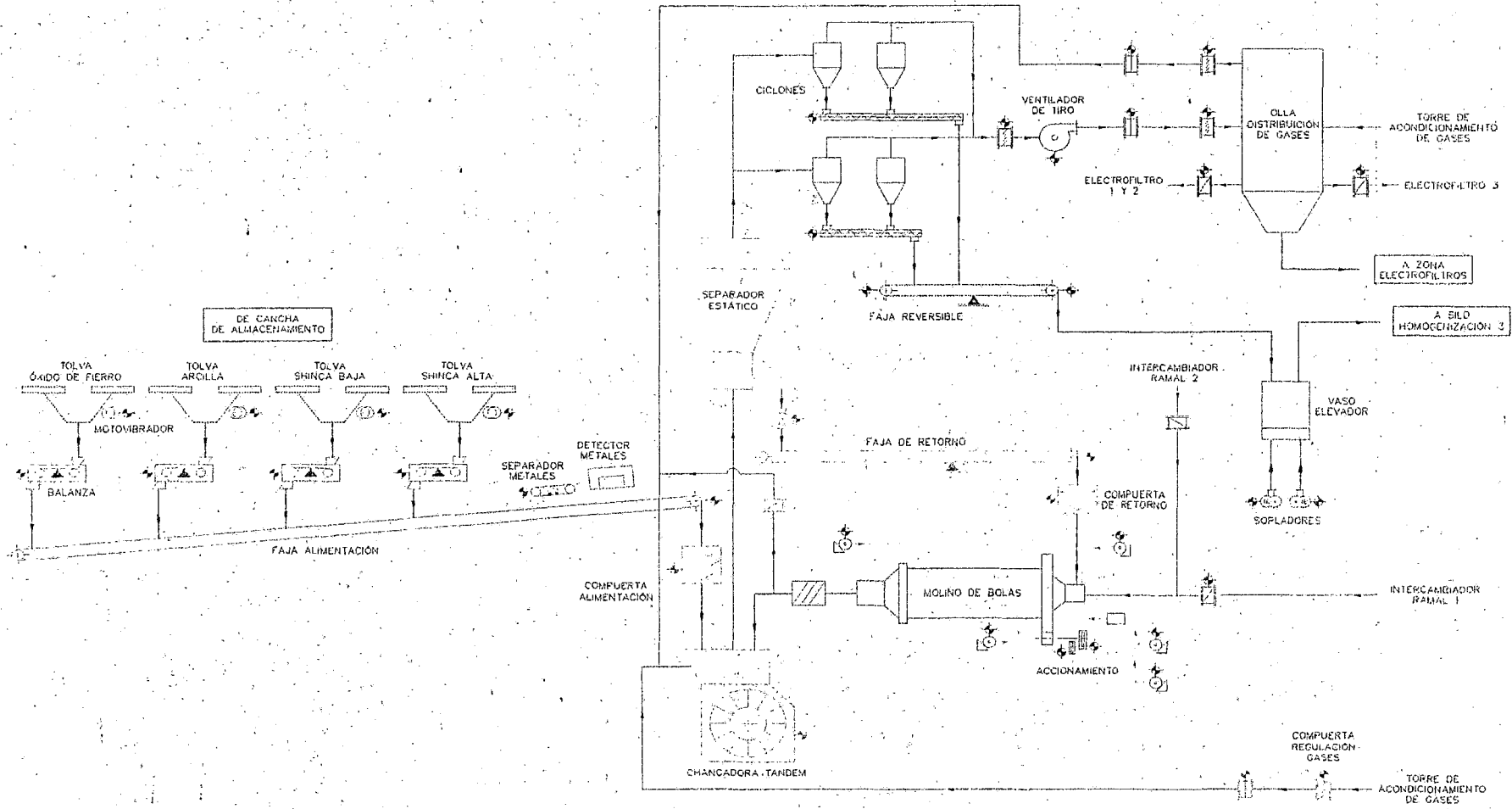


APENDICE C

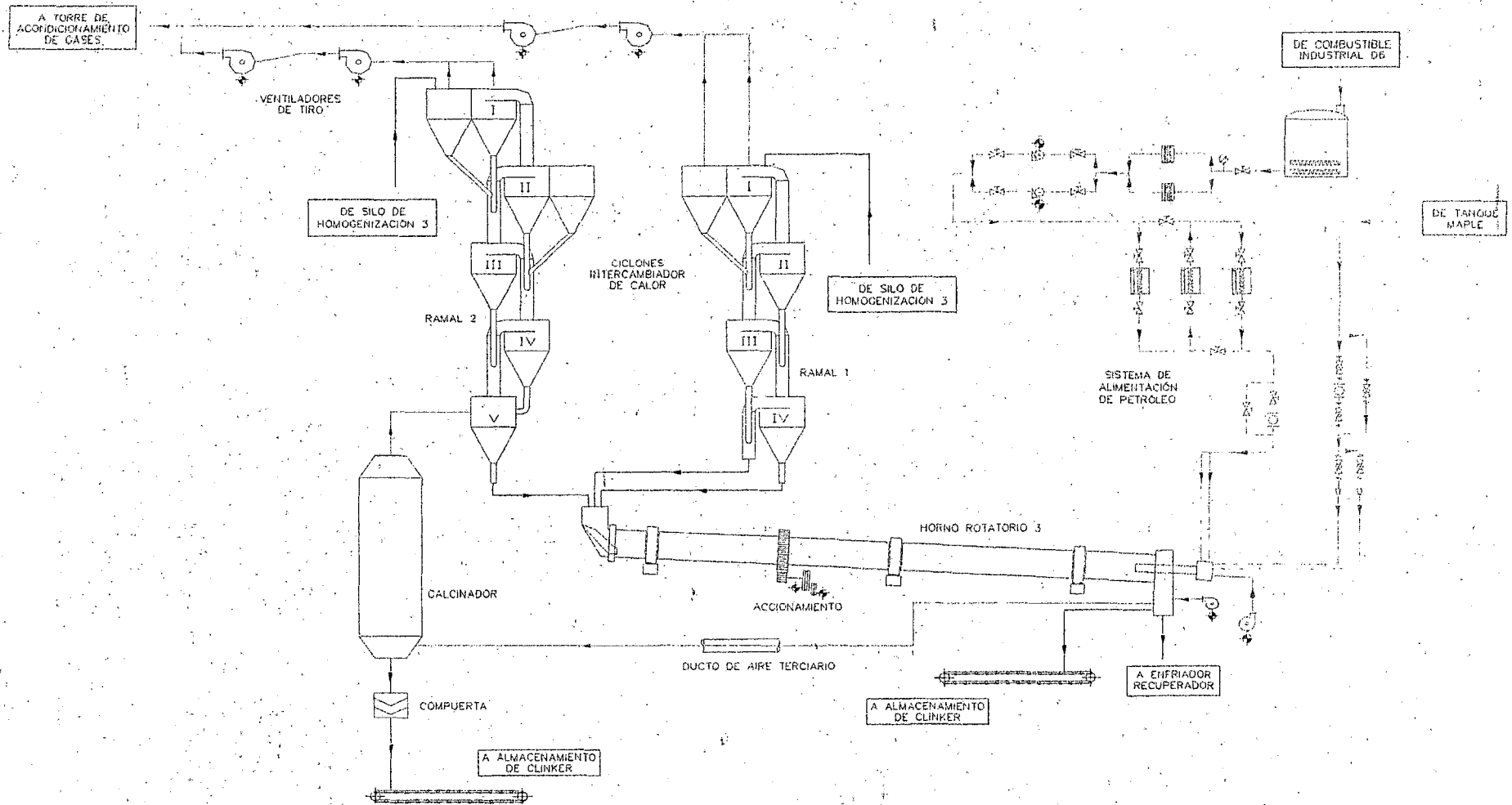
Trituración y Almacenamiento de Materia Prima



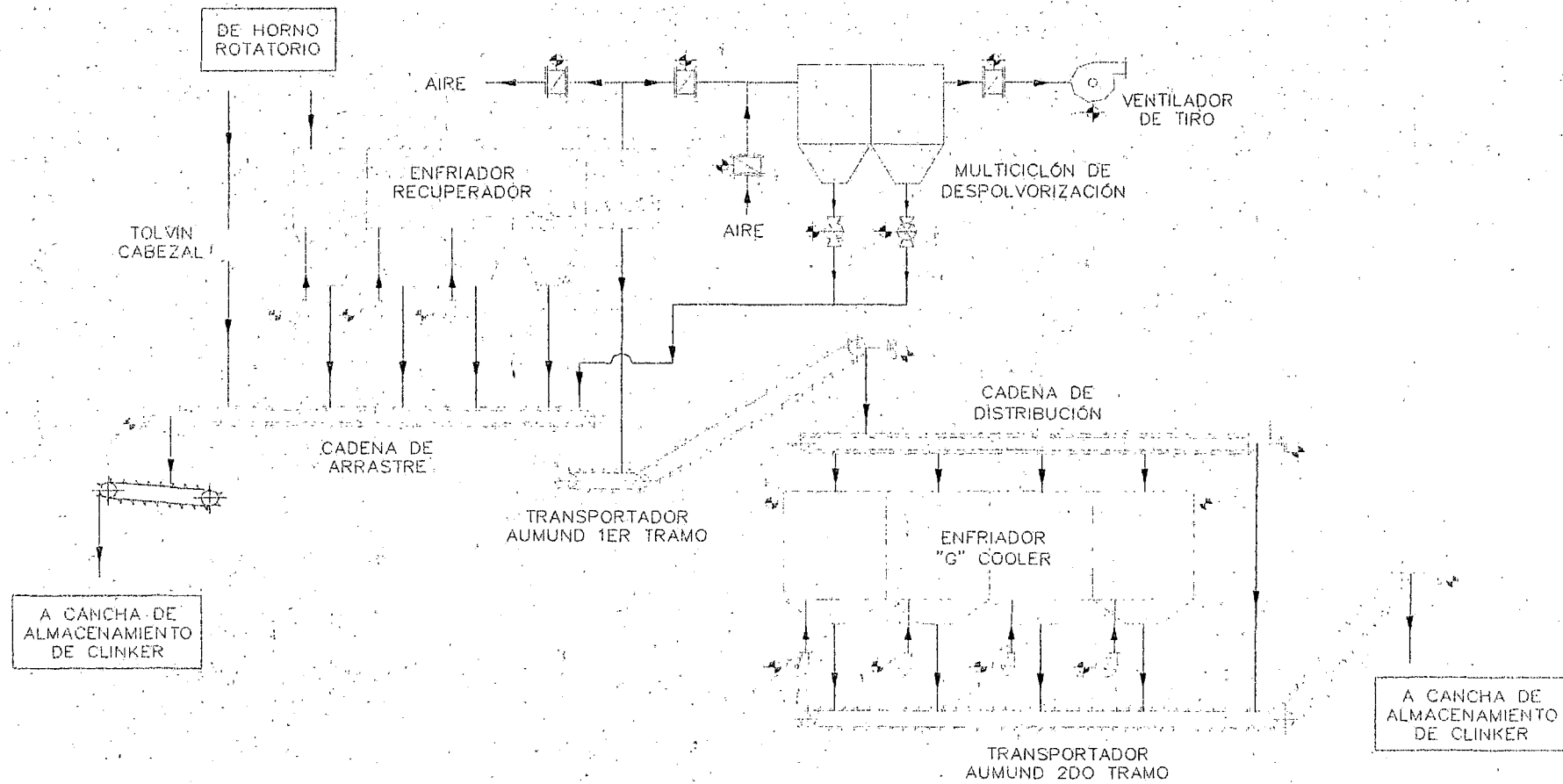
Molienda de Crudo y Homogenización



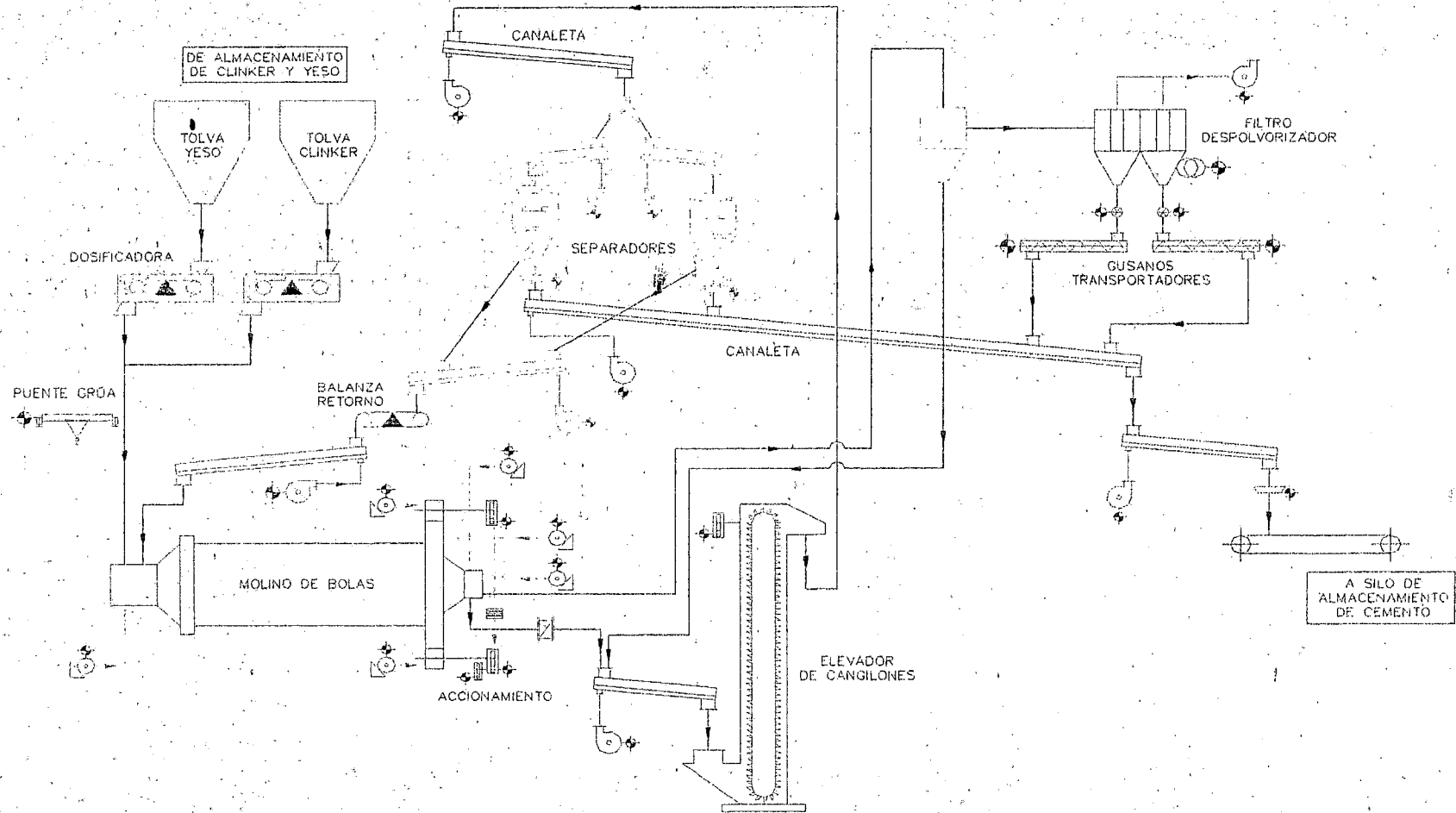
Precalcinación, Calcinación y alimentación de Combustible



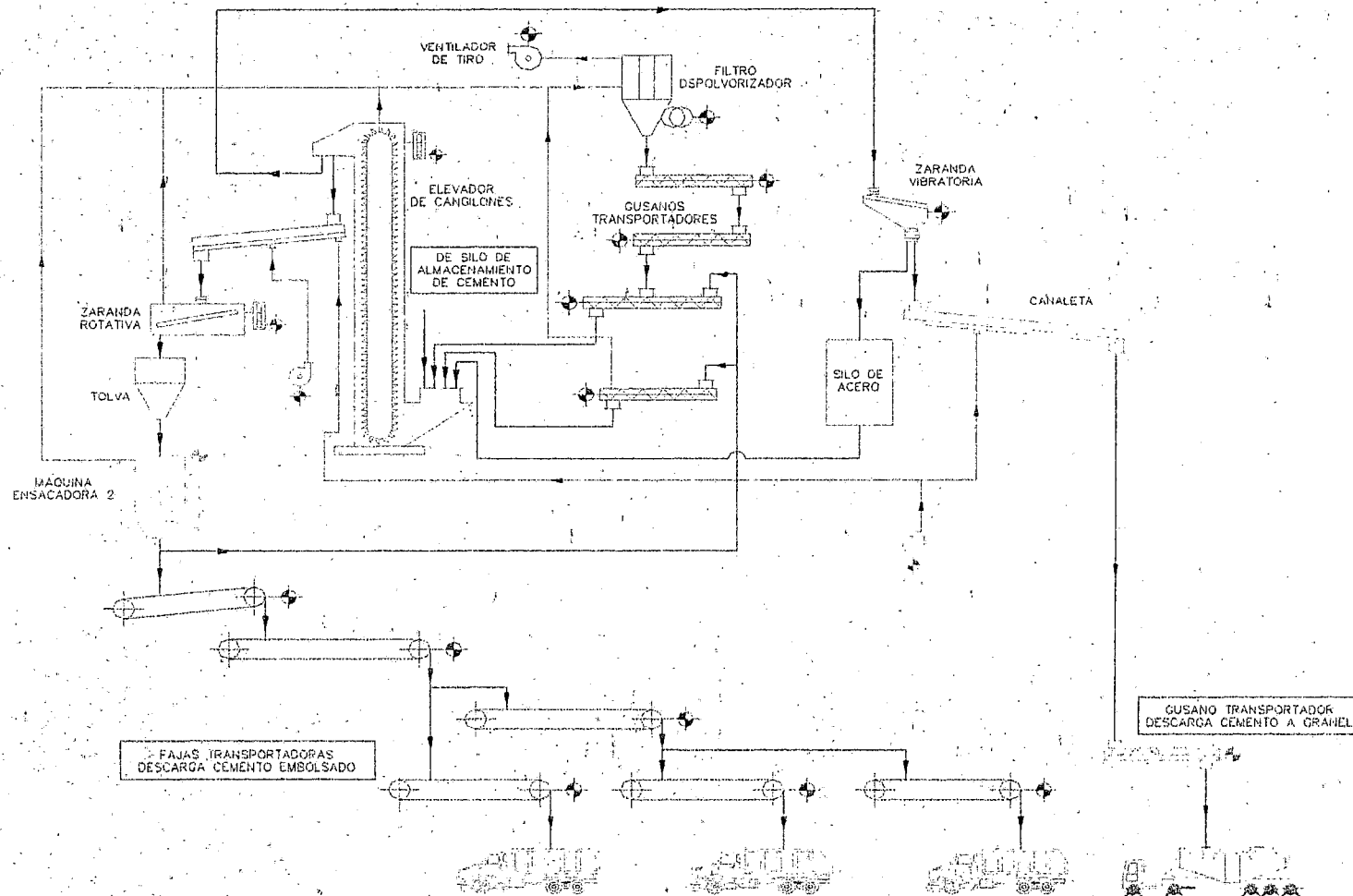
Enfriamiento, Transporte y Almacenamiento de Clinker



Molienda de Cemento



Ensamado y Carguio de Cemento a Granel



ANEXOS

ANEXO 1



Designation: D 5865 – 04

Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D 5865; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method pertains to the determination of the gross calorific value of coal and coke by either an isoperibol or adiabatic bomb calorimeter.

1.2 The values stated in SI units are regarded as the standard.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific hazard statements are given in Section 8.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

- D 121 Terminology of Coal and Coke
- D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis
- D 388 Classification of Coals by Rank
- D 1193 Specification for Reagent Water
- D 2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis
- D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke
- D 3177 Test Method for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke
- D 3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases
- D 4239 Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion Methods
- D 5142 Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures
- E 1 Specification for ASTM Thermometers
- E 144 Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs

E 178 Practice for Dealing with Outlying Observations

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *adiabatic calorimeter*—a calorimeter that operates in the adiabatic mode and may or may not use a microprocessor. The initial temperature before initiating the combustion and the final temperatures are recorded by the operator or the microprocessor.

3.1.2 *automated calorimeter*—a calorimeter which has a microprocessor that takes the thermometric readings and calculates the Calibration Value and the Heat of Combustion Values.

3.1.3 *calorific value*—the heat produced by combustion of a unit quantity of a substance under specified conditions.

3.1.4 *calorimeter*—a device for measuring calorific value consisting of a bomb, its contents, a vessel for holding the bomb, temperature measuring devices, ignition leads, water, stirrer, and a jacket maintained at specified temperature conditions.

3.1.5 *gross calorific value (gross heat of combustion at constant volume), Q_v (gross)*—the heat produced by complete combustion of a substance at constant volume with all water formed condensed to a liquid.

3.1.6 *heat of formation*—the change in heat content resulting from the formation of 1 mole of a substance from its elements at constant pressure.

3.1.7 *isoperibol calorimeter*—a calorimeter that operates in the isoperibol mode and uses a microprocessor to record the initial and final temperatures and make the appropriate heat leak corrections during the temperature rise. It determines when the calorimeter is in equilibrium and ignites the sample and determines when the calorimeter has reached equilibrium after ignition.

3.1.8 *net calorific value (net heat of combustion at constant pressure), Q_p (net)*—the heat produced by combustion of a substance at a constant pressure of 0.1 MPa (1 atm), with any water formed remaining as vapor.

3.2 Definitions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *corrected temperature rise*—the calorimeter temperature change caused by the process that occurs inside the bomb corrected for various effects.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and is the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved April 1, 2004. Published May 2004. Originally approved in 1995. Last previous edition approved in 2003 as D 5865 – 03a.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

3.2.2 *Heat capacity*—the energy required to raise the temperature of the calorimeter one arbitrary unit.

3.2.2.1 *Discussion*—The heat capacity can also be referred to as the energy equivalent or water equivalent of the calorimeter.

4. Summary of Test Method

4.1 The heat capacity of the calorimeter is determined by burning a specified mass of benzoic acid in oxygen. A comparable amount of the analysis sample is burned under the same conditions in the calorimeter. The calorific value of the analysis sample is computed by multiplying the corrected temperature rise, adjusted for extraneous heat effects, by the heat capacity and dividing by the mass of the sample.

NOTE 1—Oxidation of coal after sampling can result in a reduction of calorific value. In particular, lignite and sub-bituminous rank coal samples may experience greater oxidation effects than samples of higher rank coals. Unnecessary exposure of the samples to the air for the time of sampling or delay in analysis should be avoided.

5. Significance and Use

5.1 The gross calorific value can be used to compute the total calorific content of the quantity of coal or coke represented by the sample for payment purposes.

5.2 The gross calorific value can be used for computing the calorific value versus sulfur content to determine whether the coal meets regulatory requirements for industrial fuels.

5.3 The gross calorific value can be used to evaluate the effectiveness of beneficiation processes.

5.4 The gross calorific value can be required to classify coals according to Classification D 388.

6. Apparatus and Facilities

6.1 *Test Area*—An area free from drafts, shielded from direct sunlight and other radiation sources. Thermostatic control of room temperature and controlled relative humidity are desirable.

6.2 *Combustion Bomb*—Constructed of materials that are not affected by the combustion process or the products formed to introduce measurable heat input or alteration of end products. The bomb shall be designed so that all liquid combustion products can be completely recovered by washing the inner surfaces. There shall be no gas leakage. The bomb shall be capable of withstanding a hydrostatic pressure test to 20 MPa (3000 psig) at room temperature without stressing any part beyond its specified elastic limit.

6.3 *Balance*—A laboratory balance capable of weighing the analysis sample to the nearest 0.0001 g. The balance shall be checked weekly, at a minimum, for accuracy.

6.4 *Calorimeter Vessel*—Made of metal with a tarnish-resistant coating, with all outer surfaces highly polished. Its size shall be such that the bomb is completely immersed in water during a determination. A stirrer shall be provided for uniform mixing of the water. The immersed portion of the stirrer shall be accessible to the outside through a coupler of low thermal conductivity. The stirrer speed shall remain constant to minimize any temperature variations due to stirring. Continuous stirring for 10 min shall not raise the calorimeter temperature more than 0.01°C when starting with identical

temperatures in the calorimeter, test area and jacket. For calorimeters having a bucket it can be a separate component or integral component of the bomb. The vessel shall be of such construction that the environment of the calorimeter's entire outer boundaries can be maintained at a uniform temperature.

6.5 *Jacket*—A container with the inner perimeter maintained at constant temperature $\pm 0.1^\circ\text{C}$ (isoperibol) or at the same temperature $\pm 0.1^\circ\text{C}$ as the calorimeter vessel (adiabatic) during the test. To minimize convection, the sides, top and bottom of the calorimeter vessel shall not be more than 10 mm from the inner surface of the jacket. Mechanical supports for the calorimeter vessel shall be of low thermal conductivity.

6.6 Thermometers

6.6.1 *Automated Calorimeters*—Platinum resistance or linear thermistor thermometers shall be capable of measuring to the nearest 0.0001°C. Thermometer calibration shall be traceable to a recognized certifying agency.

6.6.2 Manual Calorimeters:

6.6.2.1 *Platinum Resistance or Linear Thermistor Thermometers* shall be capable of measuring to the nearest 0.0001°C. Thermometer calibration shall be traceable to a recognized certifying agency.

6.6.2.2 *Liquid-in-Glass Thermometers*—Conforming to the requirements for thermometers 56C, 116C, or 117C as prescribed in Specification E 1. Thermometers 56C shall be calibrated at intervals no larger than 2.0°C over the entire graduated scale. The maximum difference in correction between any two calibration points shall be no more than 0.02°C. Thermometers 116C and 117C shall be calibrated at intervals no larger than 0.5°C over the entire graduated scale. The maximum difference in correction between any two calibration points shall not be more than 0.02°C.

6.6.2.3 *Beckman Differential Thermometer*—(Glass enclosed scale, adjustable), having a range of approximately 6°C in 0.01°C subdivisions reading upward and conforming to the requirements for Thermometer 115C, as prescribed in Specification E 1. The thermometer shall be calibrated at intervals no larger than 1°C over the entire graduated scale. The maximum difference in the correction between any two calibration points shall be less than 0.02°C.

6.6.2.4 *Thermometer Accessories*—A magnifier is required for reading liquid-in-glass thermometers to one tenth of the smallest scale division. The magnifier shall have a lens and holder designed so as to minimize errors as a result of parallax.

6.7 *Sample Holder*—An open crucible of platinum, quartz, or base metal alloy. Before use in the calorimeter, heat treat base metal crucibles for a minimum of 4 h at 500°C to ensure the crucible surface is completely oxidized. Base metal alloy crucibles are acceptable, if after three preliminary firings; the weight does not change by more than 0.0001 g.

6.8 *Ignition Fuse*—Ignition fuse of 100-mm length and 0.16-mm (No. 34 B&S gage) diameter or smaller. Nickel-chromium alloy (Chromel C) alloy, cotton thread, or iron wire are acceptable. Platinum or palladium wire, 0.10-mm diameter (No. 38 B&S gage), can be used provided constant ignition energy is supplied. Use the same type and length (or mass) of ignition fuse for calorific value determinations as used for standardization.

6.9 *Ignition Circuit*—A 6- to 30-V alternating or direct current is required for ignition purposes. A step-down transformer connected to an alternating current circuit, capacitors, or batteries can be used. For manually operated calorimeters, the ignition circuit switch shall be of the momentary double-contact type, normally open except when held closed by the operator. An ammeter or pilot light can be used in the circuit to indicate when current is flowing.

6.10 *Controller*—For automated calorimeters, capable of charging the bomb; filling the calorimeter vessel; firing the ignition circuit; recording calorimeter temperatures before, during, and after the test; recording the balance weights; and carrying out all necessary corrections and calculations.

6.11 *Crucible Liner*—Quartz fiber or alumina for lining the crucible to promote complete combustion of samples that do not burn completely during the determination of the calorific value.³

7. Reagents

7.1 *Reagent Water*—Conforming to conductivity requirements for Type II of Specification D 1193 for preparation of reagents and washing of the bomb interior.

7.2 *Purity of Reagents*—Use reagent grade chemicals conforming to the specification of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society in all tests.⁴

7.3 *Benzoic Acid—Standard (C₆H₅COOH)*—Pellets made from benzoic acid available from the National Institute of Standards and Technology (NIST) or benzoic acid calibrated against NIST standard material. The calorific value of benzoic acid, for use in the calibration calculations, shall be traceable to a recognized certificate value.

7.4 *Oxygen*—Manufactured from liquid air, guaranteed to be greater than 99.5 % pure, and free of combustible matter. Oxygen made by the electrolytic process contains small amounts of hydrogen rendering it unfit unless purified by passage over copper oxide at 500°C.

7.5 *Titration Indicator*—Methyl orange, methyl red, or methyl purple for indicating the end point when titrating the acid formed during combustion. The same indicator shall be used for both calibration and calorific value determinations.

7.6 *Standard Solution*—Sodium carbonate (Na₂CO₃) or other suitable standard solution. Dissolve 3.757 g of sodium carbonate, dried for 24 h at 105°C in water, and dilute to 1 L. One millilitre of this solution is equivalent to 4.2 J (1.0 calorie) in the acid titration.

8. Hazards

8.1 The following precautions are recommended for safe calorimeter operation. Additional precautions are noted in Practice E 144. Also consult the calorimeter equipment manufacturer's installation and operating instructions before using the calorimeter.

8.1.1 The mass of sample and any combustion aid as well as the pressure of the oxygen admitted to the bomb shall not exceed the bomb manufacturer's specifications.

8.1.2 Inspect the bomb parts carefully after each use. Replace cracked or significantly worn parts. Replace O-rings and valve seats in accordance with manufacturer's instruction. For more details, consult the manufacturer.

8.1.3 Equip the oxygen supply cylinder with an approved type of safety device, such as a relief valve, in addition to the needle valve and pressure gage used in regulating the oxygen feed to the bomb. Valves, gages, and gaskets shall meet industry safety codes. Suitable reducing valves and adapters for 3- to 4-MPa (300- to 500-psig) discharge pressure can be obtained from commercial sources of compressed gas equipment. Check the pressure gage annually for accuracy or after any accidental over pressures that reach maximum gage pressure.

8.1.4 During ignition of a sample, the operator shall not extend any portion of the body over the calorimeter.

8.1.5 Do not fire the bomb if the bomb has been dropped or turned over after loading.

8.1.6 Do not fire the bomb if there is evidence of gas leakage when the bomb is submerged in the calorimeter vessel.

8.1.7 For manually operated calorimeters, the ignition switch shall be depressed only long enough to fire the charge.

9. Sample

9.1 The analysis sample is the material pulverized to pass 250- μ m (No. 60) sieve, prepared in accordance with either Practice D 346 for coke or Method D 2013 for coal.

10. Determination of the Heat Capacity of the Calorimeter

10.1 *Sample*—Weigh 0.8 to 1.2 g of benzoic acid into a sample holder. Record sample weight to the nearest 0.0001 g.

10.2 Preparation of Bomb:

10.2.1 Rinse the bomb with water to wet internal seals and surface areas of the bomb or precondition the calorimeter according to the manufacturer's instructions. Add 1.0 mL of water to the bomb before assembly.

10.2.2 Connect a measured fuse in accordance with manufacturer's guidelines.

10.2.3 Assemble the bomb. Admit oxygen to the bomb to a consistent pressure of between 2 and 3 MPa (20 and 30 atm). The same pressure is used for each heat capacity run. Control oxygen flow to the bomb so as not to blow material from the sample holder. If the pressure exceeds the specified pressure, detach the filling connection and exhaust the bomb. Discard the sample.

10.3 Preparation of Calorimeter:

10.3.1 Fill the calorimeter vessel with water at a temperature not more than 2°C below room temperature and place the assembled bomb in the calorimeter. Check that no oxygen bubbles are leaking from the bomb. If there is evidence of leakage, remove and exhaust the bomb. Discard the sample.

10.3.2 The mass of water used for each test run shall be $M \pm 0.5$ g where M is a fixed mass of water. Devices used to supply the required mass of water on a volumetric basis shall

³ Request Research Report: D05-1025, available from ASTM Headquarters.

⁴ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

be adjusted when necessary to compensate for change in the density of water with temperature.

10.3.3 With the calorimeter vessel positioned in the jacket start the stirrers.

10.4 Temperature Observations Automated Calorimeters:

10.4.1 Stabilization—The calorimeter vessel's temperature shall remain stable over a period of 30 s before firing. The stability shall be $\pm 0.001^\circ\text{C}$ for an adiabatic calorimeters and $\pm 0.001^\circ\text{C/s}$ or less for an isoperibol calorimeter.

10.4.2 Extrapolation Method—Fire the charge, record the temperature rise. The test can be terminated when the observed thermal curve matches a thermal curve which allows extrapolation to a final temperature with a maximum uncertainty of $\pm 0.002^\circ\text{C}$.

10.4.3 Full Development Method—Fire the charge and record the temperature rise until the temperature has stabilized for a period of 30 s in accordance with the stability requirements specified in 10.4.1.

10.5 Temperature Observations Manual Calorimeters:

10.5.1 When using ASTM Thermometers 56C, estimate all readings to the nearest 0.002°C . When using ASTM Thermometers 115C, 116C, or 117C, estimate readings to 0.001°C and 25- Ω resistance thermometer readings to the nearest 0.0001Ω . Tap or vibrate mercury thermometers just before reading to avoid errors caused by mercury sticking to the walls of the capillary.

10.5.2 Allow 5 min for the temperature of the calorimeter vessel to stabilize. Adjust the jacket temperature to match the calorimeter vessel temperature within 0.01°C and maintain for 3 min.

10.5.3 Fire the charge. Record the time as a and the temperature as t_a .

10.5.4 For adiabatic calorimeters adjust the jacket temperature to match that of the calorimeter vessel temperature during the period of the rise. Keep the two temperatures as equal as possible during the period of rapid rise. Adjust to within 0.01°C when approaching the final stabilization temperature. Record subsequent readings at intervals no greater than 1 min until three successive readings do not differ by more than $\pm 0.001^\circ\text{C}$. Record the first reading after the rate of change has stabilized as the final temperature t_c and the time of this reading as c . For isoperibol calorimeters, when approaching the final stabilization temperature, record readings until three successive readings do not differ by more than 0.001°C per min. Record the first reading after the rate of change has stabilized as the final temperature as t_c and the time of this reading as c .

10.5.5 Open the calorimeter and remove the bomb. Release the pressure at a uniform rate such that the operation will not be less than 1 min. Open the bomb and examine the bomb interior. Discard the test if unburned sample or sooty deposits are found.

10.6 Thermochemical Corrections (see Appendix X1):

10.6.1 Acid Correction (see X1.1)—One may use either the titration (10.6.1.1) or calculated titration (10.6.1.2) procedure for coal and coke samples.

10.6.1.1 Titration Method—Wash the interior of the bomb with distilled water containing the titration indicator (see 7.5) until the washings are free of acid and combine with the rinse

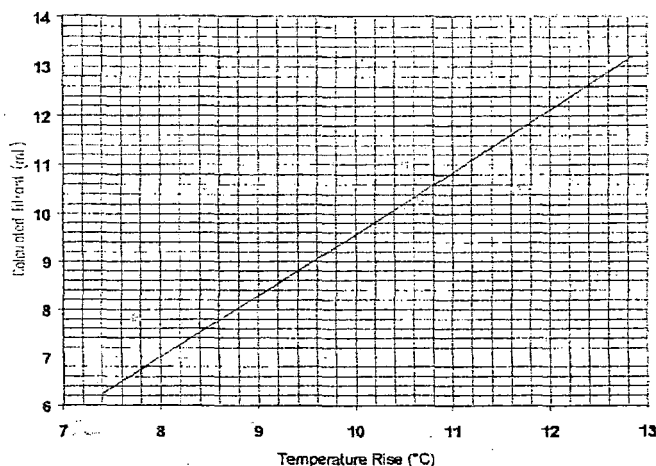


FIG. 1 Titration Versus Temperature Rise

of the capsule. Titrate the washings with the standard solutions (see 7.6) using a titration indicator, or a pH or millivolt meter. The number of millilitres of standard Na_2CO_3 used in the titration shall be taken as e_1 .

10.6.1.2 Calculated Titration Method—Each calorimeter system shall be tested at several energy levels with benzoic acid pellets weighing 0.8, 1.0, and 1.2 g. This range corresponds to the optimum energy levels of 5000 through 8000 calories. Two runs shall be made at each weight. Plot millilitres of titrant (y) versus temperature rise, degree C (x), for each calibration and use linear regression to determine the formula for the line $y = m(x) + b$ (see Fig. 1). The resulting formula for a line is the equation for determining the calculated millilitres of titrant (e_1). The calculated titrant = $m(x) + b$ where m and b have been determined by linear regression. The temperature rise (x) for each test shall be plotted on the graph to determine the calculated acid correction (e_1) or determined from the equation $y = mx + b$. Example:

Sample wt., g	Measured Titration (y)	Temperature Rise (x)
0.7643	7.8	7.7443
0.8104	7.0	8.2188
1.0392	11.0	10.5114
1.0506	10.3	10.6420
1.1539	10.5	11.6584
1.2562	13.0	12.6491

$y = m(x) + b$ (1)

Using regression analysis, the above data yield the following data: slope = 1.0826, intercept = -1.1496, and the equation for the millilitres of titrant = $y = 1.0826x - 1.1496$.

With any given temperature rise (x), the value y (e_1) may be determined.⁵

NOTE 2— m above represents the slope of the line, whereas in other references in this method m represents mass.

⁵ Request Research Report: D05-1028, "Interlaboratory Study for the Use of Calculated Nitric Acid Correction" available from ASTM Headquarters.

NOTE 3—Regression analysis to determine the equation for the millilitres of titrant (e_1) is to be done without forcing the data through zero.

10.6.2 *Fuse Correction* (see X1.3)—Determine the fuse correction using one of the two alternatives:

10.6.2.1 Measure the combined pieces of unburned ignition fuse and subtract from the original length to determine the fuse consumed in firing according to Eq 2.

$$e_2 = K_f \times l \quad (2)$$

where:

e_2 = the correction for the heat of combustion of the firing fuse,

l = the length of fuse consumed during combustion,

K_f = 0.96 J/mm (0.23 cal/mm) for No. 34 B&S gage Chromel C,

K_f = 1.13 J/mm (0.27 cal/mm) for No. 34 B&S gage iron wire, and

K_f = 0.00 J/mm for platinum or palladium wire provided the ignition energy is constant.

or;

10.6.2.2 Weigh the combined pieces of unburned fuse and subtract from the original weight to determine the weight in milligrams of the fuse consumed in firing (m). Remove any ball of oxidized metal from the ends before weighing.

$$e_2 = K_m \times m \quad (3)$$

where:

e_2 = the correction for the heat of combustion of the firing fuse,

m = the weight in mg of fuse consumed during combustion,

K_m = 5.9 J/mg (1.4 cal/mg) for No. 34 B&S gage Chromel C,

K_m = 7.5 J/mg (1.8 cal/mg) for No. 34 B&S gage iron wire, and

K_m = 0.00 J/mg for platinum or palladium wire provided the ignition energy is constant.

When cotton thread is used, employ the correction in J recommended by the instrument manufacturer.

10.7 *Calculation of the Corrected Temperature Rise*—Compute the corrected temperature rise, t , as follows:

$$t = t_c - t_a + C_e + C_r + C_s \quad (4)$$

where:

t = corrected temperature rise, °C;

t_a = initial temperature reading at time of firing;

t_c = final temperature reading;

C_e = thermometer, emergent stem correction (see Eq A1.4);

C_r = radiation correction (see Eq A1.2); and

C_s = thermometer setting correction (see Eq A1.3).

10.7.1 The temperature rise in isoperibol calorimeters require a radiation correction.

10.7.2 Beckman differential thermometers require a setting correction and an emergent stem correction.

10.7.3 Solid-stem ASTM Thermometers 56C do not require emergent stem corrections if all tests are performed within the same 5.5°C interval. If the operating temperature range is beyond this limit, a differential emergent stem correction shall be applied.

10.8 *Calculation of the Heat Capacity*—Calculate the heat capacity (E) of the calorimeter using the following equation:

$$E = [(H_c \times m) + e_1 + e_2]/t \quad (5)$$

where:

E = the calorimeter heat capacity, J/°C;

H_c = heat of combustion of benzoic acid, as stated in the certificate, J/g;

m = mass of benzoic acid, g;

e_1 = acid correction from 10.6.1 from either the titration method (10.6.1.1) or the calculated titration (10.6.1.2);

e_2 = fuse correction from 10.6.2, J; and

t = corrected temperature rise from 10.7, °C.

10.8.1 Using the procedures described in 10.1-10.8 complete a total of ten acceptable test runs. An individual test shall be rejected only if there is evidence of incomplete combustion.

10.8.2 The relative standard deviation of the heat capacity of ten acceptable test runs shall be 0.15 % or less of the average energy equivalent. If after considering the possibility of outliers using criterion established in Practice E 178, this limit is not met, one should review operation of the calorimeter for any assignable cause which should be corrected before repeating the series. Table 1 summarizes a series of heat capacity runs. This table would be applicable regardless of the unit of measure for the heat capacity.

11. Heat Capacity Checks

11.1 The heat capacity value shall be checked a minimum of once a month, after changing any part of the calorimeter, or after changing the oxygen supply. Two procedures are available for heat capacity check: Standard Method and Rolling Average Method.

NOTE 4—Although it is only required to check the heat capacity once a month, this may be inadequate. A more frequent check of heat capacity values is recommended for laboratories making a large number of tests on a daily basis. The frequency of the heat capacity check should be determined to minimize the number of tests that would be affected by an undetected shift in the heat capacity values.

11.2 Standard Method:

11.2.1 A single new heat capacity test value shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.17 %. If

TABLE 1 Heat Capacity Runs

Note—Variance = $s^2 = \{(\text{Sum Column C} - [(\text{Sum Column B})^2/10])/9\} = 89.51$.
Standard Deviation = $s = \sqrt{s^2} = 9.46$.
Relative Standard Deviation = $(s/\text{Average}) \times 100 = 0.09$ %.

Run Number	Column A Heat Capacity, J/°C	Column B Difference From Average	Column C (Column B) ²
1	10 257.7	+4.2	17.6
2	10 249.3	-4.2	17.6
3	10 270.2	+16.7	278.9
4	10 253.5	0.0	0
5	10 245.1	-8.4	70.6
6	10 249.3	-4.2	17.6
7	10 240.9	-12.6	158.8
8	10 266.0	+12.5	156.3
9	10 257.7	+4.2	17.6
10	10 245.1	-8.4	70.6
SUM		-0.2	805.6
AVERAGE	E = 10 253.5		

this requirement is met, the existing heat capacity value is acceptable. For example: existing heat capacity value is 2402 cal/°C. $2402 \text{ cal/}^\circ\text{C} \times 0.0017 = 4.1 \text{ cal/}^\circ\text{C}$. If single test value is within 4.1 cal/°C of the 2402 cal/°C value, then the existing heat capacity value is still acceptable.

11.2.2 If the requirements given in 11.2.1 are not met, an additional heat capacity test shall be run. The difference between the two new heat capacity values shall not exceed 0.21 % of the existing heat capacity value. The average of the two new heat capacity values shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.13 %. If this requirement is met, the existing heat capacity value is acceptable.

11.2.3 If the requirements given in 11.2.2 are not met, two more heat capacity tests shall be run. The range of the four new test values shall not exceed 0.33 % of the existing heat capacity value. The average of the four new heat capacity values shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.08 %. If this requirement is met, the existing heat capacity value is acceptable.

11.2.4 If the requirements given in 11.2.3 are not met, a fifth and sixth heat capacity test shall be run. The range of the six new test values shall not exceed 0.42 % of the existing heat capacity value. The average of the six new heat capacity values shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.08 %. If these requirements are met, do not change the existing heat capacity value.

11.2.5 If the requirements given in 11.2.4 are not met, four more heat capacity tests shall be run. The range of the ten new test values shall not exceed 0.50 % of the existing heat capacity value. The average of the ten new heat capacity values shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.04 %. If this requirement is met, the existing heat capacity value is acceptable.

11.2.6 If requirements given in 11.2.5 are not met, the average value from the ten new test values shall be used to determine a new heat capacity value provided the relative standard deviation of the ten values does not exceed 0.15 %.

11.2.7 The summary of the numerical requirements at each step in checking the heat capacity is given in Table 2.

11.3 Rolling Average Method

11.3.1 A single new heat capacity value shall not differ from the existing heat capacity value by more than ± 0.17 %.

11.3.2 Values that serve to confirm existing heat capacity values will be included with the original 10 calibration tests until a total of 20 tests are made. These tests will comprise a database for calculating the mean heat capacity value provided the relative standard deviation of the 20 values does not exceed

0.15 %. Any new calibration check beyond the 20 tests will replace the oldest value in the heat capacity database of 20 tests. A maximum relative standard deviation of 0.15 % shall be maintained for the heat capacity database of 20 tests.

11.3.3 When using a rolling average, the heat capacity data must be continually evaluated for four indications of out-of-control conditions: first, seven consecutive results are higher than the mean; second, seven consecutive results are lower than the mean; third, seven consecutive results are continually increasing; and fourth, seven consecutive results are continually decreasing.

11.3.4 Out-of-control trends indicate that the calorimeter operation is suspect and causes should be identified. Whether or not causes are identified, the calorimeter should be recalibrated according to the procedure in Section 10.

12. Procedure for Coal and Coke Samples

12.1 Weigh 0.8 to 1.2 g of sample into a sample holder. Record the weight to the nearest 0.0001 g (see 12.6.3).

12.2 Follow the procedures as described in 10.2-10.5 for determination of heat capacity. For the calorific value of coke, it is necessary to use 3-MPa (30-atm) pressure for both standardization and analysis. The starting temperature for determinations shall be within $\pm 0.5^\circ\text{C}$ of that used in the determination of the heat capacity.

12.2.1 For coke, place a clean combustion capsule in the center of a quartz disk and press the capsule to make an impression in the disk. Cut slits from the outside edge of the disk to the impression. Insert the quartz disk in the combustion capsule so that the slit portion will cover the sides of the capsules.

12.3 Carry out a moisture determination in accordance with Test Method D 3173 or Test Methods D 5142 on a separate portion of the analysis sample preferably on the same day but not more than 24 h apart from the calorific value determination so that reliable corrections to other bases can be made.

12.4 Conduct the sulfur analysis in accordance with Test Methods D 3177 or D 4239. From the weight % sulfur, calculate the sulfur corrections (see X1.2):

$$e3 = 55.2 \text{ J/g} \times S \times m \text{ (13.18 cal/g} \times S \times m) \quad (6)$$

where:

$e3$ = a correction for the difference between the heat of formation of H_2SO_4 from SO_2 with respect to the formation of HNO_3 , J;

S = wt % sulfur in the sample; and

m = mass of sample from 12.1, g.

12.4.1 When titration method is used (see 10.6.1.1), the sulfur correction is

$$e3 = 55.18 \text{ J/g} \times S \times m \text{ or (13.18 cal/g} \times S \times m) \quad (7)$$

12.4.2 When the calculated titration method is used (see 10.6.1.2), the sulfur correction is

$$e3 = 94.51 \text{ J/g} \times S \times m \text{ or (22.57 cal/g} \times S \times m) \quad (8)$$

12.5 For eight mesh samples, analyze coals susceptible to oxidation within 24 h of preparation.

12.6 Coal or coke that do not burn completely can be treated as follows:

TABLE 2 Numerical Requirements

Number of Check Runs	Maximum Range $((E_{\text{max}} - E_{\text{min}})/E_s) \times 100$	Maximum Difference $((E_{\text{nav}} - E_s)/E_s) \times 100$
1	...	± 0.17
2	0.21	± 0.13
4	0.33	± 0.08
6	0.42	± 0.08
10	0.50	± 0.04

E_s is the existing heat capacity value.

E_{min} is the minimum reading in group of heat capacity check runs.

E_{max} is the maximum reading in a group of heat capacity check runs.

E_{nav} is the average of the group of heat capacity check runs.

12.6.1 For coke, use a crucible liner of the type recommended in 6.11.

12.6.2 Use a combustion aid such as benzoic acid, ethylene glycol, mineral oil or a gelatin capsule. A minimum of 0.4 g of combustion aid shall be used. Record the weight to the nearest 0.0001 g. Calculate the correction for use of a combustion aid using the following:

$$e4 = Ha \times ma \quad (9)$$

where:

- $e4$ = correction for use of a combustion aid,
- Ha = heat of combustion of the combustion aid J/g (cal/g), and
- ma = mass of combustion aid, g.

$$[(EE \times t) - e1 - e2 - e3 - e4] / m$$

12.6.3 Vary the mass of the sample to obtain good ignition and so that the total heat generated is the same as the heat generated during calibration.

13. Calculation

13.1 *Gross Calorific Value*—Calculate the gross calorific value $Q_{vad}(\text{gross})$ using the following equation:

$$Q_{vad}(\text{gross}) = [(tE_c) - e1 - e2 - e3 - e4] / m \quad (10)$$

where:

- $Q_{vad}(\text{gross})$ = gross calorific value at constant volume as determined, J/g (cal/g);
- E_c = the heat capacity of the calorimeter, J/°C (cal/°C);
- t = corrected temperature rise according to 10.7, °C;
- $e1$ = acid correction according to 10.6.1, J;
- $e2$ = fuse correction according to 10.6.2, J;
- $e3$ = sulfur correction determined according to 12.4, J;
- $e4$ = combustion aid correction determined according to 12.6.2, J; and
- m = mass of the sample, g.

13.1.1 See X1.2.3 for an example calculation.

13.2 *Net Calorific Value*—Calculate the net calorific value $Q_p(\text{net})$ as follows:

$$Q_p(\text{net}) = Q_{vad}(\text{gross}) - 215.5 \text{ J/g} \times H_{ar} \quad (11)$$

or:

$$(Q_p(\text{net}))_{nr} = Q_{vad}(\text{gross}) - 92.67 \text{ Btu/lb} \times H_{ar} \quad (12)$$

where:

- $Q_p(\text{net})$ = net calorific value, at constant pressure;
- $Q_{vad}(\text{gross})$ = gross calorific value, at constant volume, as-received basis; and
- H_{ar} = total hydrogen, %, as-received basis, where hydrogen includes hydrogen in the sample moisture.

NOTE 5— Example for covering from the as-determined (air-dried)

sample basis to the as received net calorific value basis:⁶

Example:

Calorific value as determined $Q_{vad}(\text{gross}) = 31\,420 \text{ J/g}$

Moisture, as determined $M_{ad} = 2.13 \text{ wt } \%$

Moisture, as received $M_{ar} = 8.00 \text{ wt } \%$

Hydrogen, as determined $H_{nd} = 5.00 \text{ wt } \%$

$Q_{var}(\text{gross}) = Q_{vad}(\text{gross}) \times [(100 - M_{ar}) / (100 - M_{ad})] = 31\,420 \text{ J/g} \times [(100 - 8.00) / (100 - 2.13)] = 29\,535 \text{ J/g}$

$H_{ar} = [(H_{nd} - 0.1119 \times M_{ad}) \times \{(100 - M_{ar}) / (100 - M_{ad})\}] + 0.1119 M_{ar} = [(5.00 - 0.1119 \times 2.13) \times \{(100 - 8.00) / (100 - 2.13)\}] + 0.1119 \times 8.0 = 5.37$

$Q_p(\text{net}) = 29\,535 \text{ J/g} - (215.5 \times 5.37) = 29\,535 \text{ J/g} - 1153 \text{ J/g} = 28\,388 \text{ J/g}$

14. Report

14.1 Report the calorific value as $Q_{vad}(\text{gross})$ along with the moisture of the sample as determined M_{ad} from 12.3.

14.2 The results of the calorific value can be reported in any of a number of bases differing in the manner the moisture is treated. Procedures for converting the value obtained on an analysis sample to other bases are described in Practice D 3180.

15. Precision and Bias

15.1 Precision

15.1.1 Manual Adiabatic Calorimeters

15.1.1.1 250 μm (No. 60) Samples:

(1) *Repeatability Limit (r)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) of separate and consecutive test determinations, carried out on the same sample of 250 μm (No: 60) coal and coke in the same laboratory by the same operator using the same apparatus on samples taken at random from a single quantity of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %. The repeatability limit for this test method is 115 J/g (50 Btu/lb).

(2) *Reproducibility Limit (R)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) carried out in different laboratories using samples of 250 μm (No. 60) coal and coke taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %. The reproducibility limit for this test is 250 J/g (100 Btu/lb).

15.1.1.2 2.36 mm (No. 8) Samples:⁷

(1) *Repeatability Limit (r)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry

⁶ For a comprehensive theoretical derivation of calculation for converting gross calorific value at a constant volume to net calorific value at a constant pressure, request Research Report: D05-1013 or D05-1014 from ASTM Headquarters.

⁷ An interlaboratory study, designed consistent with Practice E 691, was conducted in 1989. Eight laboratories participated in this study. Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request Report RR:D05-1015.

basis (Practice D 3180) of separate and consecutive test determinations, carried out on the same sample, using the same riffle, determined on a single test specimen of two separate 2.36 mm (No. 8) test units of coal reduced entirely to 250 μ m (No. 60) and prepared from the same bulk sample coal in the same laboratory by the same operator using the same apparatus on samples taken at random from a single quantity of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

TABLE 3 Ranges and Limits of Repeatability for the Gross Calorific Value of 2.36 mm (No.8) Coal with Manual Adiabatic Calorimeters

Coal	Range	Repeatability Limit (<i>r</i>)
Bituminous	29 535 to 33 720 J/g (12 700 to 14 500 Btu/lb)	160 J/g (69 Btu/lb)
Subbituminous-Lignite	20 442 to 29 651 J/g (8790 to 12 750 Btu/lb)	140 J/g (59 Btu/lb)

(2) *Reproducibility Limit (R)*—The value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) carried out in different laboratories using samples of 2.36 mm (No. 8) coal reduced entirely to 250 μ m (No. 60) taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

TABLE 4 Ranges and Limits of Reproducibility for the Gross Calorific Value of 2.36 mm (No.8) Coal with Manual Adiabatic Calorimeters

Coal	Range	Reproducibility Limit (<i>R</i>)
Bituminous	29 535 to 33 720 J/g (12 700 to 14 500 Btu/lb)	249 J/g (107 Btu/lb)
Subbituminous-Lignite	20 442 to 29 651 J/g (8790 to 12 750 Btu/lb)	326 J/g (140 Btu/lb)

15.1.2 Automated Calorimeters

15.1.2.1 Microprocessor Controlled Calorimeters.⁸

(1) *Precision*—The precision of this method for the determination of caloric value in the analysis sample of coal and coke is shown in Tables 5 and 6. The precision characterized by

⁸ An interlaboratory study, designed consistent with Practice E 691, was conducted in 1995. Twelve labs participated in this study. Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request Report RR:D05-1020.

TABLE 5 Ranges and Limits of Repeatability for the Gross Calorific Value of 250 μ m (No. 60) Coal with Microprocessor Controlled Calorimeters

Coal	Range	Repeatability Limit (<i>r</i>)
Bituminous	26 280 to 34 190 J/g (11 300 to 14 700 Btu/lb)	149 J/g (64 Btu/lb)
Subbituminous-Lignite	21 860 to 27 680 J/g (9400 to 11 900 Btu/lb)	193 J/g (83 Btu/lb)

TABLE 6 Ranges and Limits of Reproducibility for the Gross Calorific Value of 250 μ m (No. 60) Coal with Microprocessor Controlled Calorimeters

Coal	Range	Reproducibility Limit (<i>R</i>)
Bituminous	26 280 to 34 190 J/g (11 300 to 14 700 Btu/lb)	256 J/g (110 Btu/lb)
Subbituminous-Lignite	21 860 to 27 680 J/g (9400 to 11 900 Btu/lb)	381 J/g (164 Btu/lb)

repeatability (S_r , *r*) and reproducibility (S_R , *R*) is described in Table A2.1 in Annex A2.

(a) *Repeatability Limit (r)*—250 μ m (No. 60) Samples—the value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) of separate and consecutive test determinations, carried out on the same sample of 250 μ m (No. 60) coal and coke in the same laboratory by the same operator using the same apparatus with the same heat capacity on samples taken at random from a single quantity of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

(b) *Reproducibility Limit (R)*—250 μ m (No. 60) Samples—the value below which the absolute difference between two test results calculated to a dry basis (Practice D 3180) carried out in different laboratories using samples of 250 μ m (No. 60) coal and coke taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

NOTE 6—Calorific values have not been determined for anthracite coals.

NOTE 7—Precision statements have not been determined for No. 8 sieve size coal.

15.2 *Bias*—Bias in the determination of the gross calorific value is eliminated provided samples are treated identically to the benzoic acid used in the determination of the calorimeter heat capacity.

16. Keywords

16.1 adiabatic calorimeter; bomb calorimeters; calorific value; calorimeter; coal; coke; isoperibol bomb calorimeter

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. THERMOMETRIC CORRECTIONS

A1.1 *Thermometer Corrections*—The following corrections shall be made:

A1.1.1 *Calibration Correction*, shall be made in accordance with the calibration certificate furnished by the calibration authority.

A1.1.2 *Radiation Corrections*—Radiation corrections are required to calculate heat loss or gain to the isoperibol water jacket. They are based on the Dickinson formula,⁹ the Regnault-Pfaundler formula,¹⁰ or the U.S. Bureau of Mines method.¹¹ The same method of determining the radiation correction shall be used consistently in the determination of heat capacity and sample measurements.

A1.1.2.1 *Dickinson Formula*:

$$C_r = -r_1 \times (b - a) - r_2 \times (c - b) \quad (A1.1)$$

where:

- C_r = radiation correction;
- r_1 = rate of rise in temperature per minute in the preliminary period;
- r_2 = rate of rise of temperature per minute in the final period (if temperature is falling, r_2 is negative);
- t_a = firing temperature;
- t_c = final temperature, being the first temperature after which the rate of change is constant;
- a = time at temperature t_a , min;
- b = time at temperature $t_a + 0.60$ ($t_c - t_a$), min; and
- c = time at temperature t_c , min.

A1.1.2.2 *Regnault-Pfaundler Formula*:

$$C_r = nr_1 + kS \quad (A1.2)$$

where:

- C_r = radiation correction,
- n = number of minutes in the combustion period,

$$k = (r_1 - r_2) / (t' - t) \quad (A1.3)$$

$$S = tn - 1 + (1/2)(t_i + t_f)nt' \quad (A1.4)$$

- t' = average temperature during the preliminary period,
- t = average temperature during the final period,
- r_1, r_2 see A1.1.2.1,

t_1, t_2, \dots, t_n = successive temperature recorded during the combustion period, at 1-min intervals, and

$$tn - 1 = \text{sum of } t_1, t_2, t_3 \dots tn - 1 \quad (A1.5)$$

A1.1.2.3 *Bureau of Mines Method*—A table of radiation corrections can be established so that only the initial and final readings are required to determine the calorific value of a fuel. This can be done by carrying out a series of tests using the procedure described in Section 10, using the following conditions. Regulate the amount of sample burned so that a series of determinations is made in which different temperature rises are obtained. For all determinations, keep the water jacket temperature constant, fire the bomb at the same initial temperature, and have the same time, $c - a$, elapse (± 2 s) between the initial and final readings. Determine the radiation corrections for each of the series of temperature rises using the Dickinson method (see A1.1.2.1), or the Regnault-Pfaundler method (see A1.1.2.2). These corrections are constant for a given temperature rise. From the series of readings, a table or graph is plotted to show radiation correction versus temperature rise. Once the table or graph is established, the radiation corrections can be obtained from it until there is a major change in the equipment.

A1.1.3 *Setting Correction*

This is necessary for the Beckman thermometer. It shall be made in accordance with the directions furnished by the calibration authority.

A1.1.4 *Differential Emergent Stem Correction*

The calculation of differential stem correction depends upon the way the thermometer was calibrated and how it is used. Two conditions are possible.

A1.1.4.1 *Thermometers Calibrated in Total Immersion and Used in Partial Immersion*

This emergent stem correction is made as follows:

$$C_e = K(t_f - t_i)(t_f + t_i - L - T) \quad (A1.6)$$

where:

- C_e = emergent stem correction,
- K = 0.000 16 for thermometers calibrated in °C,
- L = scale reading to which the thermometer was immersed,
- T = mean temperature of emergent stem,
- t_i = initial temperature reading, and
- t_f = final temperature reading.

Example:

A thermometer was immersed to 16°C; its initial reading, t_i , was 24.127°C; its final reading, t_f , was 27.876; the mean temperature of the emergent stem, T , was 26°C.

$$C_e = 0.000 16 \times (28 - 24) \times (28 + 24 - 16 - 26) = 0.0064^\circ\text{C} \quad (A1.7)$$

⁹ Dickinson, H. C., *Bulletin*, U.S. Bureau of Standards, Vol. 11, 1951, p. 189.

¹⁰ Pfaundler, L., *Annalen der Physik* (Leipzig), ANPVA, Vol. 129, 1966, p. 102.

¹¹ "Methods of Analyzing & Testing Coal and Coke," U.S. Bureau of Mines Bulletin 638, XMBUA, 1967, pp. 16-17.

A1.1.4.2 *Thermometers Calibrated and Used in Partial Immersion, But at a Different Temperature Than the Calibrated Temperature:*

$$C_e = K(tf - ti)(tc - to) \quad (A1.8)$$

where:

- C_e = emergent stem correction,
- K = 0.000 16 for thermometers calibrated in °C,
- t_i = initial temperature reading,
- t_f = final temperature reading,

t_o = observed stem temperature, and
 t_c = stem temperature at which the thermometer was calibrated.

Example:

A thermometer has an initial reading, t_i , 27°C; a final reading, t_f , 30°C; the observed stem temperature, t_o , 28°C; and the calibration temperature, t_c , 22°C.

$$C_e = 0.000\ 16 \times (30 - 27) \times (28 - 22) = 0.003^\circ\text{C} \quad (A1.9)$$

A2. PRECISION STATISTICS

A2.1 The precision of this test method, characterized by repeatability (S_r , r) and reproducibility (S_R , R) has been determined for the following materials as listed in Table A2.1.

A2.2 *Repeatability Standard Deviation (S_r)*—The standard deviation of test results obtained under repeatability conditions.

A2.3 *Reproducibility Standard Deviation (S_R)*—The standard deviation of test results obtained under reproducibility conditions.

TABLE A2.1 Repeatability (S_r , r) and Reproducibility (S_R , R) Parameters Used for Calculation of Precision Statement

Material	Average	S_r	S_R	r	R
91-2 lvb	14473.32	19.95	44.67	55.81	124.98
91-1 hvAb	14719.75	25.68	40.04	71.86	112.02
91-5 hvAb	12927.36	24.09	35.78	67.41	100.11
89-4 hvCb	11976.68	28.72	29.74	80.37	83.20
91-4 hvCb	11303.64	14.09	47.50	39.41	132.91
90-1 subB	9416.21	20.10	69.92	56.25	195.65
89-7 subA	11979.54	37.51	47.70	104.94	133.46
91-6 subA	11395.46	27.26	59.43	76.26	166.28
89-6 subC	9981.04	27.50	58.44	76.94	163.51
Lignite	9659.36	34.26	57.67	95.85	161.35

APPENDIX

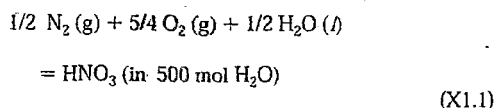
(Nonmandatory Information)

X1. THERMOCHEMICAL CORRECTIONS

X1.1 *Energy of Formation of Nitric Acid (HNO₃):*

X1.1.1 A correction, e_1 , (10.6.1) is applied for the formation of nitric acid.

X1.1.2 (1) HNO₃ is formed in the calorimeter by the following reaction:



X1.1.3 (2) the energy of formation of HNO₃ in approximately 500 mol of water under bomb conditions is minus 59.0 kJ/mol (14.09 Kcal/mole).¹²

X1.1.4 Normal convention assigns a negative value for a heat of formation that is exothermic. By definition, heat released from combustion processes are expressed as positive values. Hence, the negative factors developed for nitric and sulfuric acid corrections are expressed as positive values in the calculations.

X1.1.5 A convenient concentration of Na₂CO₃ is 3.76-g Na₂CO₃/L which gives $e_1 = V$ where V is the volume of Na₂CO₃ in millilitres. When H₂SO₄ is produced during the

combustion of coal or coke, a part of the correction for H₂SO₄ is present in the e_1 correction. The remainder is in the e_3 correction (see X1.2).

X1.2 *Energy of Formation of Sulfuric Acid (H₂SO₄)*—By definition (see Terminology D 121), the gross calorific value is obtained when the product of the combustion of sulfur in the sample is SO₂(g). However, in actual bomb combustion processes, all the sulfur is found as H₂SO₄ in the bomb washings.

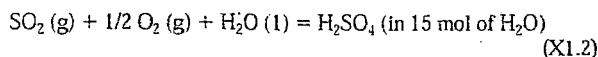
X1.2.1 A correction e_3 is applied for the sulfur that is converted to H₂SO₄. This correction is based upon the energy of formation of H₂SO₄ in solutions, such as will be present in the bomb at the end of a combustion from SO₂. This energy is taken as -297.2 kJ/mol.¹³

X1.2.2 When the bomb washings are titrated, a correction of 2×59.7 kJ/mole of sulfur is applied in the e_1 correction so that the additional correction that is necessary is the difference in the heats of formation for nitric and sulfuric acid and this correction is $-297.2 - (-2 \text{ times } 59.7) = -177.8$ kJ/mol, or -55.45 J/g (13.2 cal/g) of sulfur times the weight of sample in grams times percent sulfur in sample.

¹² Mott, R. A., and Parker, C., "Studies in Bomb Calorimetry IV—Corrections," Fuel, FUELB, Vol. 34, 1955, p. 303-316.

¹³ The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C₁ and C₂ Organic Substances in SI Units, Journal of Phys. Chem. Ref. Data, 11, Supplement No. 2, 1985, 392 pp.

X1.2.3 If a 1-g sample is burned, the resulting H₂SO₄ condensed with water formed on the walls of the bomb will have a ratio of about 15 mol of water to 1 mol of H₂SO₄. For this concentration, the energy of the reaction under the conditions of the bomb process is -303 kJ/mole.



X1.2.4 The values above are based on a sample containing approximately 5 % sulfur and approximately 5 % hydrogen. The assumption is also made that the H₂SO₄ is dissolved entirely in the water condensed during combustion of the sample.¹⁴

X1.2.5 For different sample weights or sulfur content, or both, the resultant normality of acid formed can be different, and therefore, the normality of titrant must be adjusted accordingly. Basing the calculation upon a sample of comparatively large sulfur content reduces the possible overall errors, because, for small percentages of sulfur, the correction is smaller.

X1.3 *Fuse Correction*—The energy required to melt a platinum or palladium wire is constant for each experiment if the same amount of platinum or palladium wire is used. As the energy is small, its effect is essentially cancelled out in the relationship between the standardization experiments and the calorific value determinations, and it can be neglected.

X1.4 *Reporting Results in Other Units:*

X1.4.1 The gross calorific value can be expressed in joules per gram, calories per gram, or British thermal units per pound. The relationships between these units are given in the table below:

1 Btu = 1055.06 J
1 calorie IT¹⁵ = 4.1868 J

1 J/g = 0.430 Btu/lb
1 J/g = 0.239 cal/g
1 cal/g = 1.8 Btu/lb

X1.5 *Sample Calculations:*

X1.5.1 *Heat Capacity:*

$$E = [(Hc \times m) + e1 + e2]/t$$

$Hc = 26\,435 \text{ J/g,}$
 $m = 1.0047 \text{ g,}$
 $e1 = 43\text{-J acid correction,}$
 $e2 = 55\text{-J fuse correction,}$
 $t = 2.6006^\circ\text{C,}$
 $E = [(26\,435 \text{ J/g} \times 1.0047 \text{ g}) + 43 \text{ J} + 55 \text{ J}]/2.6006^\circ\text{C, and}$
 $E = 10\,250.4 \text{ J}^\circ\text{C.}$

X1.6 *Heat of Combustion:*

$$Q_{\text{vad}}(\text{gross}) = [(tE) - e1 - e2 - e3 - e4]/m;$$

$E_e = 10\,250.4 \text{ J}^\circ\text{C;}$
 $t = 2.417^\circ\text{C;}$
 $e1 = 77\text{-J acid correction;}$
 $e2 = 52\text{-J fuse correction;}$
 $e3 = 58 \times 1.24 \% \times 0.7423 \text{ g, sulfur correction;}$
 $e4 = 46\,025 \text{ J/g} \times 0.2043 \text{ g, combustion aid correction;}$
 $m = 0.7423 \text{ g, mass of sample;}$
 $Q_{\text{vad}} = [(10\,250.4 \text{ J}^\circ\text{C} \times 2.417^\circ\text{C}) - 77 \text{ J} - 52 \text{ J} - 53 \text{ J} - 9403 \text{ J}]/0.7423 \text{ g; and}$
 $Q_{\text{vad}} = 20\,464 \text{ J/g.}$

¹⁴ Mott, R. A., and Parker, C., "Studies in Bomb Calorimetry IX—Formation of Sulfuric Acid," *Fuel, Fuel B*, Vol. 37, 1958, p. 371.

¹⁵ Cohen, E. R., and Taylor, B. N., "The 1986 CODATA Recommended Values for the Fundamental Physical Constants," *Journal of Phys. Chem. Ref. Data*, Vol 17, No. 4, 1988, pp. 1795-1803.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

ANEXO 2



Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke¹

This standard is issued under the fixed designation D 3177; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 These test methods cover two alternative procedures for the determination of total sulfur in samples of coal and coke. Sulfur is included in the ultimate analysis of coal and coke.

1.2 The procedures appear in the following order:

Method A—Eschka Method
Method B—Bomb Washing Method

Sections
6-9
10 and 11

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. Specific precautionary statements are given in Sections 11.1.1-11.1.1.7.*

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 346 Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 2013 Practice for Preparing Coal Samples for Analysis²
- D 2015 Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter²
- D 3173 Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke²
- D 3176 Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke²
- D 3180 Practice for Calculating Coal and Coke Analyses from As-Determined to Different Bases²
- D 3286 Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Isoperibol Bomb Calorimeter²
- E 144 Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs⁴

¹ These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D05 on Coal and Coke and are the direct responsibility of Subcommittee D05.21 on Methods of Analysis.

Current edition approved September 10, 2002. Published October 2002. Originally published as D 3177 – 73. Last previous edition D 3177 – 89 (2002).

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.06.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.04.

3. Summary of Test Methods

3.1 *Eschka Method*—A weighed sample and Eschka mixture are intimately mixed and ignited together. The sulfur is dissolved in hot water and then precipitated from the resulting solution as barium sulfate (BaSO_4). The precipitate is filtered, ashed, and weighed.

3.2 *Bomb Washing Method*—Sulfur is precipitated as BaSO_4 from oxygen-bomb calorimeter washings, and the precipitate is filtered, ashed, and weighed.

4. Significance and Use

4.1 Determination of sulfur is, by definition, part of the ultimate analysis of coal.

4.2 Sulfur analysis results obtained by these methods are used to serve a number of interests: evaluation of coal preparation, evaluation of potential sulfur emissions from coal combustion or conversion processes, evaluation of the coal quality in relation to contract specification, and other purposes of commercial or scientific interest.

5. Sample

5.1 The sample shall be the material pulverized to pass No. 60 (250- μm) sieve in accordance with Method D 2013 or Method D 346.

5.2 A separate portion of the analysis sample should be analyzed for moisture content in accordance with Test Method D 3173, so that calculation to other than the as-determined basis can be made.

5.3 Procedures for converting as-determined sulfur values obtained from the analysis sample to other bases are described in Practice D 3176 and Method D 3180.

5.4 Standard Reference Material (SRM), such as SRM Nos. 2682 through 2685—Sulfur in Coal⁵ which consist of four different coals that have been individually crushed and ground to pass a No. 60 (250- μm) sieve, and bottled in 50-g units, or other commercially available reference material coals, with a certified sulfur content of $\pm 0.0xx$ precision can be used. Sulfur values obtained by analyzing these coals, using any of

⁵ Available from National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.

the methods described in this test method, may be used for checking the accuracy of analytical results.

ALTERNATIVE PROCEDURES

TEST METHOD A—ESCHKA METHOD

6. Apparatus

6.1 *Gas* (Note 1) or *Electric Muffle Furnace, or Burners*, for igniting the sample with the Eschka mixture and for igniting the barium sulfate (BaSO_4).

NOTE 1—Gas can contain sulfur compounds.

6.2 *Crucibles or Capsules*—Porcelain capsules, 22 mm ($\frac{7}{8}$ in.) in depth and 44 mm ($1\frac{3}{4}$ in.) in diameter, or porcelain crucibles of 30-mL capacity, high or low form, or platinum crucibles of similar size shall be used for igniting the sample with the Eschka mixture. Porcelain, platinum, alundum, or silica crucibles of 10 to 15-mL capacity, shall be used for igniting the BaSO_4 .

7. Reagents

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Available Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁶ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

7.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water, Type IV, conforming to Specification D 1193.

7.3 *Barium Chloride Solution* (100 g/L)—Dissolve 100 g of barium chloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and dilute to 1 L with water.

7.4 *Eschka Mixture*—Thoroughly mix 2 parts by weight of light calcined magnesium oxide (MgO) with 1 part of anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3). Both materials should be as free as possible from sulfur. Eschka mixture is also available commercially.

7.5 *Hydrochloric Acid (1 + 1)*—Mix equal volumes of concentrated hydrochloric acid (HCl , sp gr 1.19) and water.

7.6 *Hydrochloric Acid (1 + 9)*—Mix 1 volume of concentrated hydrochloric acid (HCl , sp gr 1.19) with 9 volumes of water.

7.7 *Methyl Orange Indicator Solution* (0.2 g/L)—Dissolve 0.02 g of methyl orange in 100 mL of hot water and filter.

7.8 *Sodium Carbonate, Saturated Solution*—Dissolve approximately 60 g of crystallized sodium carbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) or 22 g of anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3) in 100 mL of water, using a sufficient excess of Na_2CO_3 to ensure a saturated solution.

7.9 *Sodium Hydroxide Solution* (100 g/L)—Dissolve 100 g of sodium hydroxide (NaOH) in 1 L of water. This solution may be used in place of the Na_2CO_3 solution.

8. Procedure

8.1 *Preparation of Sample and Mixture*—Thoroughly mix on glazed paper approximately 1 g of the sample, weighed to nearest 0.1 mg and 3 g of Eschka mixture. The amount of sample to be taken will depend on the amount of BaCl_2 solution required in accordance with 8.3. Transfer to a porcelain capsule, or porcelain crucible, or a platinum crucible and cover with about 1 g of Eschka mixture.

8.2 *Ignition*—Heat the crucible over an alcohol, gasoline, or gas flame as described in 8.2.1, or in a gas or electrically heated muffle as described in 8.2.2 for coal and in 8.2.3 for coke. The use of artificial gas for heating the sample and the Eschka mixture is permissible only when the crucibles are heated in a muffle.

8.2.1 *Open Flame*—Heat the crucible, placed in a slanting position on a triangle, over a very low flame to avoid rapid expulsion of the volatile matter that tends to prevent complete absorption of the products of combustion of the sulfur. Heat the crucible slowly for 30 min, gradually increase the temperature, and occasionally stir until all black particles have disappeared, which is an indication of the completeness of the procedure.

8.2.2 *Muffle (Coal)*—Place the crucible in a cold-vented muffle and gradually raise the temperature to $800 \pm 25^\circ\text{C}$ in about 1 h. Maintain this maximum temperature until, on stirring, all black particles have disappeared (about $1\frac{1}{2}$ h).

8.2.3 *Muffle (Coke)*—Place the crucible in a warm-vented muffle (about 200°C) and gradually raise the temperature to $800 \pm 25^\circ\text{C}$ in about 30 min. Maintain this maximum temperature until, on stirring, all black particles have disappeared.

8.3 *Subsequent Treatment*—Remove the crucible and empty the contents into a 200-mL beaker and digest with 100 mL of hot water for $\frac{1}{2}$ to $\frac{3}{4}$ h, while stirring occasionally. Decant the solution through filter paper, retaining as much insoluble material in beaker as possible. Thoroughly wash the insoluble matter in the beaker with hot water. After several washings in this manner, transfer the insoluble matter to the filter and wash five times with hot water, keeping the mixture well agitated. Make the filtrate, amounting to about 250 mL, just neutral to methyl orange with NaOH or Na_2CO_3 solution; then add 1 mL of HCl (1 + 9). Boil and add slowly from a pipet, while stirring constantly, 10 mL or more of BaCl_2 solution. The BaCl_2 solution must be in excess. If more than 10 mL of BaCl_2 solution is required, reduce the weight of sample to about 0.5 g and repeat the ignition and digestion. Continue boiling for 15 min and allow to stand for at least 2 h, or preferably overnight, at a temperature just below boiling. Filter through a fine ashless paper, such as Whatman No. 42 or similar, and wash with hot water until 1 drop of silver nitrate (AgNO_3) solution produces no more than a slight opalescence when added to 8 to 10 mL of filtrate.

8.3.1 Place the wet filter containing the precipitate of barium sulfate (BaSO_4) in a weighed platinum, porcelain, silica, or alundum crucible, fold the paper loosely over the precipitate to allow a free access of air but prevent spattering.

⁶ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Smoke the paper off gradually in a muffle furnace and at no time allow to burn with flame. After the paper is practically consumed, raise the temperature to approximately $800 \pm 50^\circ\text{C}$ and heat to constant weight. Weigh the barium sulfate to the nearest 0.1 mg.

8.4 *Blanks and Corrections*—In all cases, a correction must be applied. The preferred method of correction is by the analysis of a weighed portion of a standard sulfate using the prescribed reagents and operations in full compliance with the standard. It is acceptable but less accurate to make corrections by running a reagent blank in duplicate using procedures exactly as described in Section 9 of the standard, using the same amount of all reagents that were employed in the routine determination. If the standard sulfate analysis procedure is carried out once a week, or if a new supply of a reagent is used, for a series of solutions covering the approximate range of sulfur concentrations in the samples, add to or subtract from the weight of BaSO_4 determined for the sample, the deficiency or excess found by the appropriate check determination. This is more accurate than the simple reagent blank because, for the amounts of sulfur in question and the conditions of precipitation prescribed, the solubility error for BaSO_4 is probably the largest one to be considered. Barium sulfate is soluble⁷ in acids and pure water, and the solubility limit is reached almost immediately on contact with the solvent. Hence, if very high-purity reagents are used or extra precaution is exercised, there may be no sulfate apparent in the blank. In other words, the solubility limit for BaSO_4 has not been reached or, at any rate, not exceeded; consequently, some sulfate in the sample can remain in solution or redissolve.

9. Calculation

9.1 Calculate the sulfur content as follows:

$$\text{Sulfur, \% in the analysis sample} = \frac{(A - B) \times 13.738}{C} \quad (1)$$

where:

- A = grams of BaSO_4 precipitated,
- B = grams of BaSO_4 correction, and
- C = grams of sample used.

TEST METHOD B—BOMB WASHING METHOD⁸

10. Reagents

10.1 *Purity of Reagents*—(See 7.1.)

10.2 *Purity of Water*—(See 7.2.)

10.3 *Ammonium Hydroxide* (sp gr 0.90)—Concentrated ammonium hydroxide (NH_4OH).

10.4 *Hydrochloric Acid* (1 + 1)—(See 7.5.)

10.5 *Sodium Carbonate Solution*—Dissolve 20.90 g of anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3) in water and dilute to 1 L. The Na_2CO_3 should be previously dried for 24 h at 105°C .

10.6 *Wash Solution*—Dilute 1 mL of a saturated solution of methyl orange to 1 L with water.

11. Procedure

11.1 *Ignition*—Sulfur is determined in the washings from the oxygen-bomb calorimeter following the calorimetric determination (Test Method D 2015 or D 3286). The type of bomb, amount of water in the bomb, oxygen pressure, and amount of sample taken shall be the same as specified in the calorimetric determination (Test Method D 2015 or D 3286). The bomb shall stand in the calorimeter water for not less than 5 min after firing.

11.1.1 **Warning**—The following precautions are recommended for safe calorimeter operation. Additional precautions are given in Practice E 144.

11.1.1.1 The weight of coal or coke sample and the pressure of the oxygen admitted to the bomb must not exceed the bomb manufacturer's recommendations.

11.1.1.2 Carefully inspect bomb parts after each use. Frequently check the threads on the main closure for wear. Replace cracked or significantly worn parts. Return the bomb to the manufacturer occasionally for inspection and possibly proof firing.

11.1.1.3 Equip the oxygen supply cylinder with an approved type of safety device, such as a reducing valve, in addition to the needle valve and pressure gage used in regulating the oxygen feed to the bomb. Valves, gages, and gaskets must meet industry safety code. Suitable reducing valves and adaptors for 300 to 500-psi (2070 to 3440 KPa) discharge pressure are obtainable from commercial sources of compressed gas equipment. Check the pressure gage periodically for accuracy.

11.1.1.4 During ignition of a sample, the operator must not permit any portion of his body to extend over the calorimeter.

11.1.1.5 Exercise extreme caution when combustion aids are employed so as not to exceed the bomb manufacturer's recommendations and to avoid damage to the bomb. Do not fire loose fluffy material, such as unpeletted benzoic acid, unless thoroughly mixed with the sample.

11.1.1.6 Admit oxygen slowly into the bomb so as not to blow powdered material from the crucible.

11.1.1.7 Do not fire the bomb if it has been filled to greater than 30 atm (3 MPa) pressure with oxygen, the bomb has been dropped or turned over after loading, or there is evidence of a gas leak when the bomb is submerged in the calorimeter water.

11.2 *Subsequent Treatment*—Remove the bomb from the calorimeter water and open the valve carefully so as to allow the gases to escape at an approximately even rate so the pressure is reduced to atmospheric in not less than 1 min. Bombs equipped with valves other than needle valves, such as compression valves, shall be provided with a device so the valve can be controlled to permit a slow and uniform release of the gases. Open the bomb and examine the inside for traces of unburned material or sooty deposit. If these are found, discard the determination. Wash carefully all parts of the interior of the bomb, including the capsule, with a fine jet of water containing methyl orange (10.6) until no acid reaction is observed. It is essential to wash through the valve opening in the case of

⁷ *Journal of the American Chemical Society*, JACSA, Vol 32, 1910, p. 588; Vol 33, 1911, p. 829.

⁸ Selvig, W. A., and Fieldner, A. C. "Check Determinations of Sulfur in Coal and Coke by the Eschka, Bomb-Washing and Sodium Peroxide Fusion Methods." *Industrial and Engineering Chemistry*, IECHEA, Vol 29, 1927, pp. 729-733.

bombs equipped with compression valves, or other types of valves with large openings, as considerable spray can collect in such valve openings.

11.3 Collect the washings in a 250-mL beaker and titrate with standard sodium carbonate solution (10.5) to obtain the acid correction for the heating value, as specified under the calorimetric determination Test Method D 2015 or D 3286. Adjust the pH from 5.5 to 7.0 with dilute NH_4OH , heat the solution to boiling, and filter through a qualitative paper. Wash the residue and paper thoroughly five or six times with hot water. Adjust the acidity of the filtrate and washings, amounting to about 250 mL, precipitate, and determine the sulfur as specified under the Eschka method, Sections 6-9, inclusive.

NOTE 2—If the use of 1-g sample weight in the calorimetric determination produces an excess amount of sulfate that cannot be precipitated by the addition of 10 mL of barium chloride solution, either of the following alternatives may be used: (1) increase the amount of the barium chloride solution from 10 mL in increments of 5 mL up to a maximum of 20 mL of solution, or (2) reduce the amount of sample from 1 to 0.5 g and add 0.5 g of benzoic acid in order to maintain appropriate temperature rise so the precision of the gross calorific value determination is not adversely affected.

12. Report

12.1 The percentage sulfur value obtained using any of the described methods is on an as-determined basis.

12.2 The results of the sulfur analysis may be reported on any of a number of bases, differing from each other in the manner by which moisture is treated.

12.3 Use the percentage of moisture as determined by Test Method D 3173 to calculate the as-determined results from the analysis basis to a dry basis.

12.4 Procedures for converting the value obtained on the analysis sample to other bases are described in Practices D 3176 and D 3180.

13. Precision and Bias

13.1 The precision of this test method for the determination of Total Sulfur in Coal are shown in Table 1.

13.1.1 *Repeatability Limit (r)*—The value below which the absolute difference between two test results of separate and consecutive test determinations carried out on the same sample, in the same laboratory, by the same operator, using the same apparatus on samples taken at random from a single quantity of homogeneous material, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

13.1.2 *Reproducibility Limit (R)*—The value below which the absolute difference between two test results carried out in different laboratories, using samples taken at random from a single quantity of material that is as homogeneous as possible, may be expected to occur with a probability of approximately 95 %.

13.2 *Bias*—These are stoichiometric methods that agree with each other very well when known amounts of solutions or compounds containing predetermined quantities of sulfur (preferably as sulfate) are added to blanks determined as described in 8.4.

TABLE 1 Concentrations Range and Limits for Repeatability and Reproducibility of Total Sulfur in Coal

Range, %	Repeatability Limit, <i>r</i>	Reproducibility Limit, <i>R</i>
Under 2	0.05	0.10
Over 2	0.10	0.20
Coke	0.03	0.05

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

ANEXO 3



National Institute of Standards & Technology

Certificate

Standard Reference Material[®] 1004b

Glass Beads - Particle Size Distribution

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating and calibrating particle size measurement instrumentation covering the 40 μm to 150 μm range. SRM 1004b is one of a series of SRMs for particle size analysis and lies between that of the finer beads of SRM 1003b and the coarser beads of SRM 1017b. SRM 1004b is commonly used in the evaluation of test sieves in the range from No. 270 (53 μm) through No. 120 (125 μm). A unit of SRM 1004b consists of a single bottle containing approximately 43 g of solid spherical borosilicate glass beads.

The certified cumulative volume (or mass) distribution was determined using both calibrated scanning electron microscopy (SEM) and standard sieving procedures on samples chosen using a stratified random selection process. The certified values are the average of results from SEM analyses on five bottles. The sieve analyses of ten bottles were used to determine the variability between bottles as well as for a comparison with the SEM results.

Expiration of Certification: The certification for an unused unit of SRM 1004b is deemed to be valid, within the uncertainties specified, until **1 March 2009**. It is expected that some spheres will be lost with each use. If the unit's loss exceeds 2 % of the original mass, or if spillage or contamination occurs, the certification will be nullified and use of the SRM should be discontinued.

SEM Certification Procedure: Sample preparation for the SEM involved both a reduction in mass and a separation into size fractions. This was to achieve a representative sampling of the different size fractions, and a balanced statistical measure of each size fraction. The five test bottles were sieved into seven size fractions and then riffle split with a spinning microriffler. Backscatter electron images were taken at six different magnifications to obtain both adequate counting statistics and diameter resolution for particles in each size range. Figure 1 is an example of one of the sieve fraction images. These 2048 by 2048 pixel images of the beads were acquired from the SEM into a computer as greyscale image files via a digital interface. Image analysis software was used to obtain the major and minor diameters of each glass bead based on the assumption of ellipsoidal particle shape. Diameters (in pixels) were converted to a particle volume (prolate spheroid) and particle diameter (geometric mean of major and minor diameters) using a micrometer slide calibrated at NIST.

The technical direction, SEM measurements, sieve analysis, and statistical analysis leading to the certification were provided by J.F. Kelly of the NIST Ceramics Division.

Statistical consultation was provided by K.R. Eberhardt of the NIST Statistical Engineering Division.

The support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the NIST Standard Reference Materials Program by R.J. Gettings.

Stephen W. Freiman, Chief
Ceramics Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 2 March 2000

Thomas E. Gills, Director
Office of Measurement Services

Approximately 4000 beads were measured per bottle. Particle size distributions describing the percentage of powder volume represented by particles with diameters less than a given length were calculated using the weighting factors obtained from the sieving results. The SEM results for cumulative mass distribution of the five sample bottles are shown in Figure 2. Table I is a listing of certified bead diameter values versus cumulative mass fraction with the mass fraction sequenced from 1 % to 99 % in 1 % increments.

In that table, each mass fraction value is considered exact with its uncertainty associated with the diameter value. At each mass fraction, the certified diameter and the expanded uncertainty define a 95 % prediction interval. Expanded uncertainties computed according to the ISO and NIST Guides [1] include allowances for measurement imprecision and material variability. The 95 % prediction interval at each mass fraction predicts where the true diameter lies for 95 % of the bottles of this SRM. Additionally, Table II presents the variables reversed with diameters sequenced as exact values from 40 μm to 146 μm and the uncertainties associated with the certified mass fractions.

Sieve Analysis Procedure: The sieve testing was designed to provide a measure of the between-bottle variability (homogeneity) and a check for the certified values. Ten bottles were selected from the total population of bottles using a stratified random sampling plan. Each of the ten bottles was sieved twice with a randomized run order. This repetition measures repeatability of the technique and assesses bottle-to-bottle variation in the particle size distribution. Mechanical sieving, using a Tyler Ro-Tap¹, was done following recommendations in ASTM STP 447 [2]. The entire bottle of beads was poured onto the top sieve and the sieves were then shaken in the Ro-Tap for 15 min. After the shaking was completed, the stack of sieves was disassembled, and the beads removed from each sieve and weighed to a precision of 0.01 g. After weighing, all beads were returned to the original container and reused in Run 2.

The mass of beads retained on each sieve was used to calculate the mass percent finer than that sieve. This is the ratio of the mass of beads passing through a sieve to the total starting mass. For illustration purposes, the results of replicate sieving for each bottle (Runs "1" and "2") are given in Table III as mass percent of beads passing through each successive sieve screen. A graphical comparison of the mean of the five distributions obtained by SEM analysis with the mean of the twenty sieve analysis distributions is shown in Figure 3. The diameter values for the sieve analyses were obtained by using the nominal ASTM mesh opening for each sieve.

Table IV shows an example comparison of the nominal sieve opening with the effective sieve size opening for sieves used at NIST.

This was determined by matching the mass fraction of beads passing through each sieve with the values in Table I. The corresponding diameter from Table I is then the effective sieve opening. For example, the average percentage passing the 200 mesh sieve screen for all bottles tested was 46.2 %. Interpolation between the 46 % (74.6 μm) and 47 % (75.6 μm) values gives an effective opening of 74.8 μm . This compares with the nominal opening of 75 μm . Each of the effective diameters is well within the ASTM Specification [3] for permissible variation of average opening from the nominal sieve opening.

Instructions for Use: The entire bottle unit of beads should be used in any application of this SRM. If this is impractical, special care must be exercised when taking subsamples from the SRM bottle. The recommended procedure is to use a microriffler to divide the 43 g sample into subsamples until a suitable subsample mass is obtained. Before and after the sieving procedure, weigh the sample mass to determine the mass of beads lost.

Using Calibrated Glass Beads for the Evaluation of the Effective Opening of Test Sieves: The allowed variation in sieve openings makes it difficult to compare size determinations made with different sets of sieves even though each set complies with the applicable ASTM, ANSI, or ISO test standard. The aperture size of a sieve screen can be determined as the average size of the openings in the sieve. However, the purpose of a sieve is to measure the size of particles and therefore, it is the effective opening that must be determined. This effective opening is determined by the size of the calibrated glass spheres that will just pass through the sieve. This in turn permits the measurement of the particle size of an unknown material that will also just pass through the sieve.

The openings of a sieve are not all the same size, and particles that are coarser than the average opening can pass through the larger holes. In addition, the separation achieved by a sieve is not sharp. A few particles capable of passing the sieve are always retained. Recognizing that the number of particles retained or passed depends on the manner and time of shaking, any measurement of the effective opening must take these variables into account. To a large extent, the glass sphere method of calibration automatically includes these effects because the sieves are shaken in the same manner, when being calibrated, as when measuring an unknown material.

¹ Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified to specify adequately the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the NIST, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

The sieve openings are essentially square allowing particles of irregular shape to pass through although one dimension of the particle is considerably larger than the size of the opening. Therefore, the average dimension of irregular particles that pass a sieve cannot be considered equal to the effective opening of the sieve as determined using SRM 1004b.

To evaluate the effective opening of standard 203 mm (8 in) or 305 mm (12 in) diameter test sieves with this SRM, the entire bottle of beads should be poured onto the top sieve screen. The sieves are then shaken in the same manner used in routine analysis. To prevent blinding (overloading) of a screen, the beads should not be used with a single screen; typically two relief screens are needed to reduce the mass of beads. An individual screen's loading should be below six layers of beads at any given time. (For use with 76 mm (3 in) test sieves, the mass of beads should be reduced with a spinning riffler.)

After shaking, the stack of sieves is disassembled, and the beads are removed from each sieve and placed into a suitable weighing container. To reduce loss of material during this step, the transfer operation should utilize a large funnel or be carried out over glazed paper to recover any spillage. A soft brush is useful in removing the beads from the sieve and funnel.

Each of the sieve fractions is weighed to a precision of at least 0.01 g. After weighing, all beads are returned to the original SRM bottle and kept for reuse. The mass percent retained on each sieve is used to calculate the mass percent finer as the ratio of the mass of beads passing through a sieve to the total starting mass. The effective size of the sieve opening is determined by interpolation between the nearest values given in Table I.

The above calibration procedure is for use in comparison testing of sieve results and as a method to systematically monitor for changes in sieve screens after service. NIST calibrations of wire cloth sieves according to ASTM E 11 specifications are available through the NIST Calibration Program at (301) 975-3471 or (301) 975-2002.

REFERENCES

- [1] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9 1st Ed. ISO Geneva, Switzerland, (1993); see also Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office, Washington DC, (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs>.
- [2] "Manual on Test Sieving Methods," ASTM Special Technical Publication 447B, Philadelphia, PA, (1985).
- [3] ASTM E 11-95, Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes, ASTM Annual Book of Standards, 14.02, West Conshohocken, PA, (1996).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: Telephone (301) 975-6776 (select "Certificates"), Fax (301) 926-4751, e-mail srminfo@nist.gov, or via the Internet <http://ts.nist.gov/srm>.

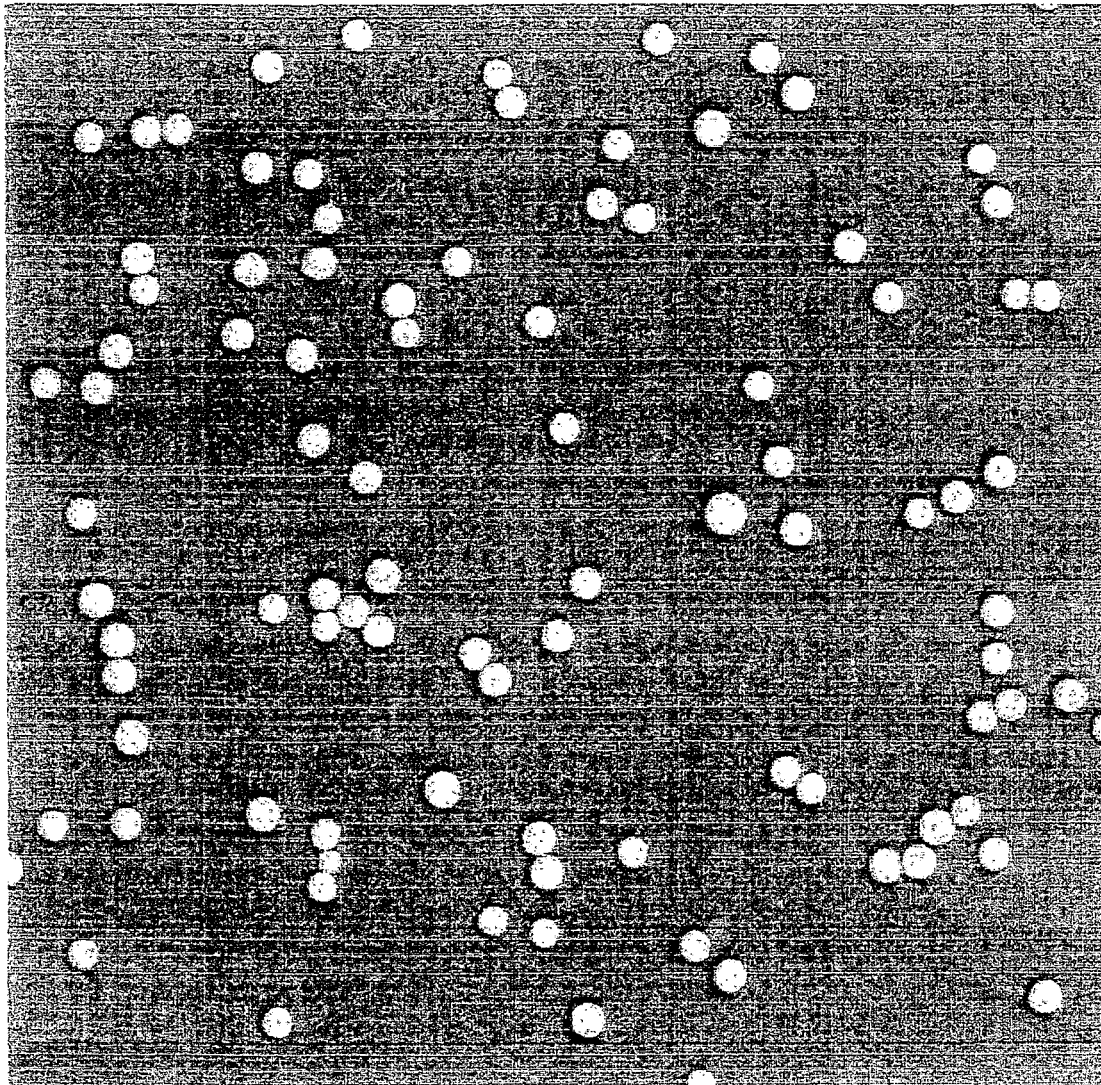


Figure 1. SEM Image of Glass Spheres

SRM 1004b

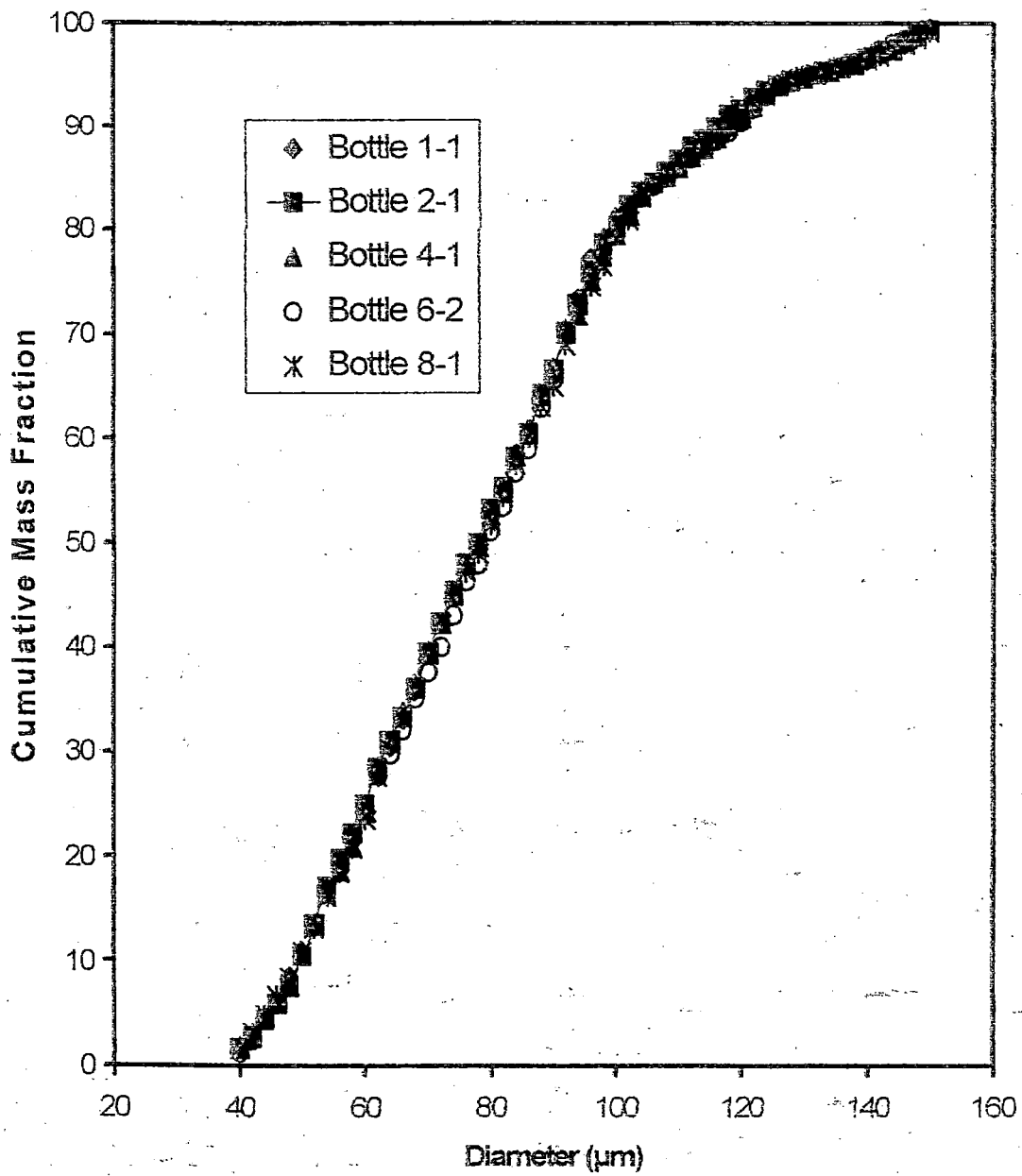


Figure 2. SEM Determination of Size Distribution for 5 Bottles of SRM 1004b

Table I. Certified Diameters (μm) Versus Mass Fraction (%)

Mass (%)	Diameter (μm)	Uncertainty ($\pm\mu\text{m}$)	Mass (%)	Diameter (μm)	Uncertainty ($\pm\mu\text{m}$)	Mass (%)	Diameter (μm)	Uncertainty ($\pm\mu\text{m}$)
1	38.5	1.1	34	66.8	1.3	67	90.3	1.7
2	40.7	1.0	35	67.5	1.3	68	90.9	1.7
3	42.2	1.0	36	68.1	1.3	69	91.5	1.7
4	43.6	1.0	37	68.8	1.3	70	92.1	1.7
5	44.8	0.9	38	69.3	1.4	71	92.8	1.7
6	45.9	1.0	39	70.0	1.4	72	93.5	1.8
7	47.0	1.0	40	70.8	1.4	73	94.2	1.8
8	48.0	1.0	41	71.3	1.4	74	94.8	1.8
9	48.8	1.0	42	72.0	1.4	75	95.7	1.9
10	49.5	1.0	43	72.5	1.5	76	96.4	1.8
11	50.2	0.9	44	73.1	1.4	77	97.1	1.9
12	50.9	1.0	45	73.8	1.4	78	98.0	2.0
13	51.6	1.0	46	74.6	1.5	79	98.9	2.0
14	52.1	1.0	47	75.6	1.5	80	100.2	2.0
15	52.8	1.0	48	76.7	1.6	81	101.2	2.0
16	53.6	1.0	49	77.5	1.5	82	102.3	2.0
17	54.4	1.1	50	78.4	1.5	83	103.6	2.0
18	55.4	1.1	51	79.1	1.5	84	105.2	2.0
19	56.2	1.1	52	79.8	1.5	85	107.5	2.1
20	57.0	1.1	53	80.6	1.6	86	109.6	2.1
21	57.7	1.1	54	81.3	1.5	87	111.9	2.2
22	58.3	1.1	55	82.1	1.5	88	113.8	2.3
23	59.0	1.1	56	82.6	1.6	89	115.9	2.4
24	59.7	1.1	57	83.5	1.6	90	117.9	2.5
25	60.2	1.1	58	84.1	1.6	91	119.7	2.6
26	60.9	1.1	59	84.9	1.6	92	121.7	2.6
27	61.5	1.2	60	85.5	1.7	93	123.6	2.6
28	62.1	1.2	61	86.3	1.6	94	125.9	2.6
29	62.7	1.2	62	86.8	1.6	95	131.2	2.9
30	63.5	1.2	63	87.6	1.6	96	137.4	3.0
31	64.4	1.2	64	88.3	1.6	97	141.6	3.1
32	65.0	1.2	65	89.1	1.7	98	145.2	3.3
33	65.9	1.3	66	89.7	1.6	99	148.4	3.3

Table II. Certified Mass Fractions (%) Versus Diameter (μm)

Diameter (μm)	Mass (%)	Uncertainty (%)	Diameter (μm)	Mass (%)	Uncertainty (%)
40	1.6	0.8	94	72.5	2.1
42	2.8	0.8	96	75.6	2.1
44	4.5	0.9	98	77.9	2.1
46	6.2	1.0	100	80.0	1.9
48	8.0	1.1	102	81.6	1.8
50	10.7	1.1	104	83.3	1.7
52	13.4	1.2	106	84.4	1.6
54	16.5	1.3	108	85.2	1.5
56	18.9	1.4	110	86.4	1.4
58	21.4	1.5	112	87.2	1.3
60	24.2	1.6	114	88.0	1.2
62	28.0	1.7	116	89.1	1.2
64	30.6	1.7	118	90.1	1.1
66	33.2	1.8	120	90.9	1.0
68	36.0	1.9	122	92.2	0.9
70	39.2	2.0	124	93.2	0.8
72	41.8	2.1	126	94.0	0.7
74	44.8	2.2	128	94.5	0.6
76	47.4	2.1	130	94.8	0.6
78	49.2	2.2	132	95.1	0.6
80	52.3	2.2	134	95.4	0.6
82	54.5	2.2	136	95.8	0.6
84	57.8	2.2	138	96.2	0.6
86	60.2	2.2	140	96.7	0.7
88	63.6	2.1	142	97.2	0.8
90	66.1	2.1	144	97.6	0.9
92	69.9	2.1	146	98.2	1.1

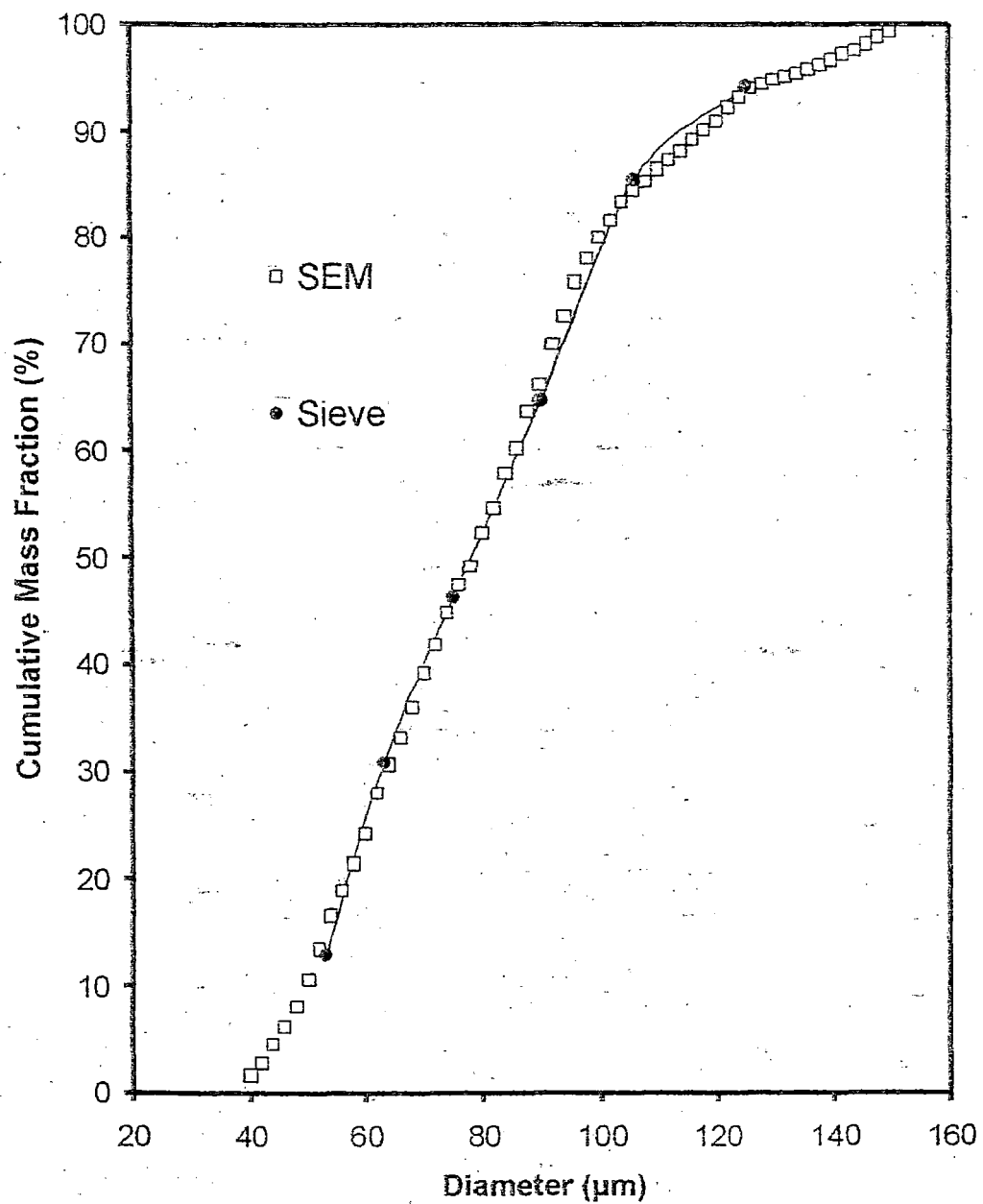


Figure 3. Comparison of SEM and Sieve Data for SRM 1004b.

Table III. Mass Fraction Passing Each Sieve
 Lot/Bottle Number

Sieve-Run	1/1	2/1	3/1	4/1	5/1	6/1	6/2	6/3	7/1	8/1	Mean
120-1	94.19	94.08	94.34	94.25	94.14	94.44	94.22	94.43	94.18	94.13	94.25
120-2	94.42	94.18	94.16	94.11	94.09	94.45	94.17	94.30	94.50	94.16	
140-1	85.34	85.22	85.59	85.42	85.35	85.72	85.43	85.66	85.44	85.39	85.43
140-2	85.45	85.31	85.42	85.21	85.25	85.78	85.38	85.39	85.47	85.37	
170-1	65.29	63.33	65.50	64.03	64.53	65.97	64.82	66.30	65.19	65.47	64.68
170-2	63.37	64.39	64.91	64.98	62.63	66.07	64.88	64.15	63.55	64.20	
200-1	46.47	45.91	46.52	46.30	45.66	46.74	46.37	46.83	46.21	46.63	46.22
200-2	45.51	45.93	46.62	46.00	46.34	46.76	46.17	45.68	45.66	46.11	
230-1	31.15	30.68	30.77	30.53	30.66	30.99	30.96	31.60	30.73	30.83	30.84
230-2	29.90	31.07	31.04	31.00	30.70	30.85	30.88	31.01	30.47	31.07	
270-1	13.16	12.71	12.72	13.08	12.56	13.57	13.41	13.15	13.34	12.99	12.88
270-2	12.50	12.82	12.71	12.68	12.42	12.93	13.08	12.47	12.44	12.79	

Table IV. Comparison of Nominal and Effective Sieve Openings

Sieve No.	Sieve Opening (μm)	
	Nominal	Effective
270	53	52
230	63	64
200	75	75
170	90	88
140	106	107
120	125	125