

Identificación de incrustaciones en ciclones recuperadores de calor de hornos DOPOL

FERNANDO TRIVIÑO VAZQUEZ, Dr. en Ciencias Químicas
IETec

1. ANTECEDENTES

En un ciclón recuperador de calor, situado a la entrada del horno de clinquerización tipo DOPOL, se producían unas incrustaciones sedimentarias que terminaban produciendo la obstrucción del ciclón.

Simultáneamente aparecían dificultades de marcha durante el crecimiento, por sedimentación-fusión, de dichas incrustaciones. Finalmente era necesaria la parada del horno para la limpieza del ciclón.

En una de las muestras obtenidas de la incrustación, en el difractograma realizado, se identificaron (1) los siguientes componentes: CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$, K_2SO_4 ; en el difractograma quedaban sin identificar los siguientes espaciados:

Compuesto H	Fluorellestadita
5,00	4,07
3,60	3,90
3,48	3,46
3,11	3,19
2,83	2,82
2,75	2,72
2,66	
2,18	
2,14	
1,98	
1,79	

En un estudio de los efectos del fluor y de los fosfatos en el sistema: $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ realizado por SUDOH y NAKAMURA (3) los espaciados de la segunda columna eran comparados con los de la ellestadita por los autores; para simplificación llamaremos a continuación a dicho compuesto "fluorellestadita". Quedan sin identificar la columna de espaciados denominada, en lo sucesivo, "compuesto H".

La muestra calcinada en crisol de platino a 1.000°C , para eliminar los carbonatos, tenía el siguiente análisis químico:

$\text{SiO}_2 = 16,6 \%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,1 \%$	$\text{Cl}^- = 0,8 \%$
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7 \%$	$\text{MgO} = 1,8 \%$	$\text{F}^- = 1,5 \%$
$\text{CaO} = 50,8 \%$	$\text{K}_2\text{O} = 2,7 \%$	
$\text{SO}_3 = 16,6 \%$	$\text{Na}_2\text{O} = 0,2 \%$	

2. INTENTO DE CONCENTRACION DEL COMPUESTO

Dos gramos de la muestra calcinada y 100 ml de etilenglicol se trataron a ebullición durante diez minutos, en un vaso de precipitados con un agitador magnético. El residuo se filtró, a través de un filtro rápido, y se lavó con alcohol metílico; seguidamente el filtro y residuo se calcinaron en un crisol de platino a 1.000°C durante cinco minutos.

El difractograma del residuo mostraba los picos correspondientes de los siguientes compuestos: CaSO_4 , CaF_2 , $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{SiSO}_8$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, y “compuesto H”.

El residuo se trató con ácido salicílico-metanol (5) y quedó sin atacar el 70 %.

El difractograma de la parte no atacada mostraba los siguientes compuestos: CaSO_4 , $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3\text{SiSO}_8$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y trazas de $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$.

La parte soluble se desecó y calcinó en crisol de platino a 1.000°C. El difractograma mostraba la presencia de beta silicato bicálcico.

Se hizo una mezcla de 0,7 g del residuo insoluble en salicílico-metanol y 0,3 g de beta silicato bicálcico (sintetizado a partir de gel de sílice y carbonato cálcico en relaciones estequiométricas) y se calentó en crisol de platino a 800°C durante 2 horas; el difractograma mostraba la presencia de los siguientes compuestos: CaSO_4 , $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ y como dudoso CaF_2 . Calentando la mezcla en crisol de platino a 1.000°C durante 5 días, en el difractograma correspondiente se detectan los siguientes compuestos: CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$, $\text{CaSO}_4 \cdot 3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ y “compuesto H”.

De lo anterior se deduce que la fluorellestadita en presencia de alguno de los componentes, MgO , K_2O , Na_2O y Cl^- se descomponía formando el “compuesto H”.

Se hicieron sendas mezclas con cantidades proporcionales a 1 mol de fluorellestadita y 1 mol de MgO , y también con 1 mol de MgCl_2 se calentaron a 1.000°C durante 24 horas. En los difractogramas de dichas mezclas no se detectó el “compuesto H”. Se hizo otra nueva mezcla a la que se le añadió la cantidad proporcional de NaOH para obtener un mol expresado como Na_2O y tampoco el difractograma manifestaba las líneas del “compuesto H”.

Al realizar el ensayo con KOH y fluorellestadita, sí se detectaron las líneas de difracción del “compuesto H” según se detalla a continuación.

3. REACCIONES DEL K_2O CON LA FLUORELLESTADITA

Con el fin de averiguar la composición del “compuesto H”, se hicieron cuatro mezclas de 0,01 mol de fluorellestadita y respectivamente 0,0025; 0,005; 0,01 y 0,015 moles de K_2O , en forma de KOH . Las mezclas se molieron en un molino de ágata durante 20 minutos y posteriormente, en un crisol de platino, se calentaron a una temperatura de 1.000°C durante 3 horas. Para cantidades tan pequeñas de K_2O como 0,0025 moles, equivalentes a 0,25 moles de K_2O con 1 mol de fluorellestadita, se formaba el “compuesto H” —(figura 1-3, puro) junto con fluorellestadita (figura 1-1, pura)— según se puede observar en el correspondiente difractograma (figura 1-2). La formación máxima del “compuesto H” se observa para 0,005 moles de K_2O , es decir, para la mezcla que contenía las relaciones molares 1 mol de fluorellestadita más 1/2 mol de K_2O (figura 2-1). Para cantidades superiores de K_2O correspondientes a 1 y 1,5 moles, primero se descompone toda la fluorellestadita (figura 2-2) y después también el “compuesto H” (figura 2-3). Para estas dos últimas mezclas en los difractogramas correspondientes se puede observar un aumento en la intensidad de las líneas correspondientes al: CaO , $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$, K_2SO_4 y CaF_2 , siendo curiosa la desaparición del CaSO_4 .

Lo anterior nos indica que el “compuesto H” tiene como máximo los componentes de la fluorellestadita, es decir, $3(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$; 3CaSO_4 ; CaF_2 (para este último, posiblemente me-

RELLENO EN NEGRO: }
 RIPIENO IN NERO: } (1,6 ↔ 2) $\text{CaO} \cdot \text{KF} \cdot 3[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot 2\text{CaSO}_4$
 FILLED IN BLACK: }
 x $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaSiSO}_8$
 ● K_2SO_4

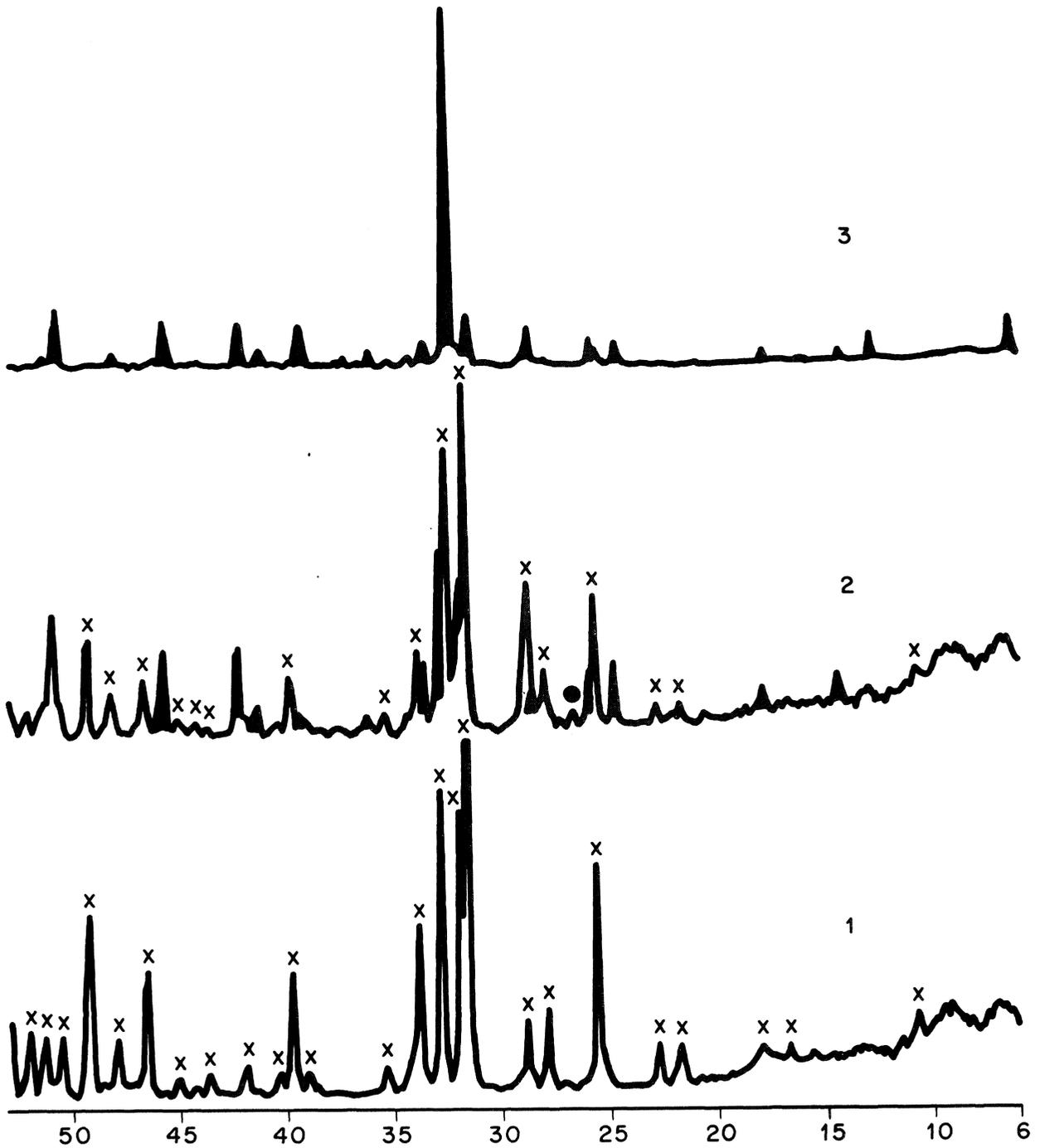


Fig. 1

RELLENO EN NEGRO: }
 RIPIENO IN NERO: } (1,6 ↔ 2) $\text{CaO} \cdot \text{KF} \cdot 3[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot 2\text{CaSO}_4$
 FILLED IN BLACK: }

○ CaO	□ CaF_2
x $\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaSiSO}_8$	■ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
	● K_2SO_4

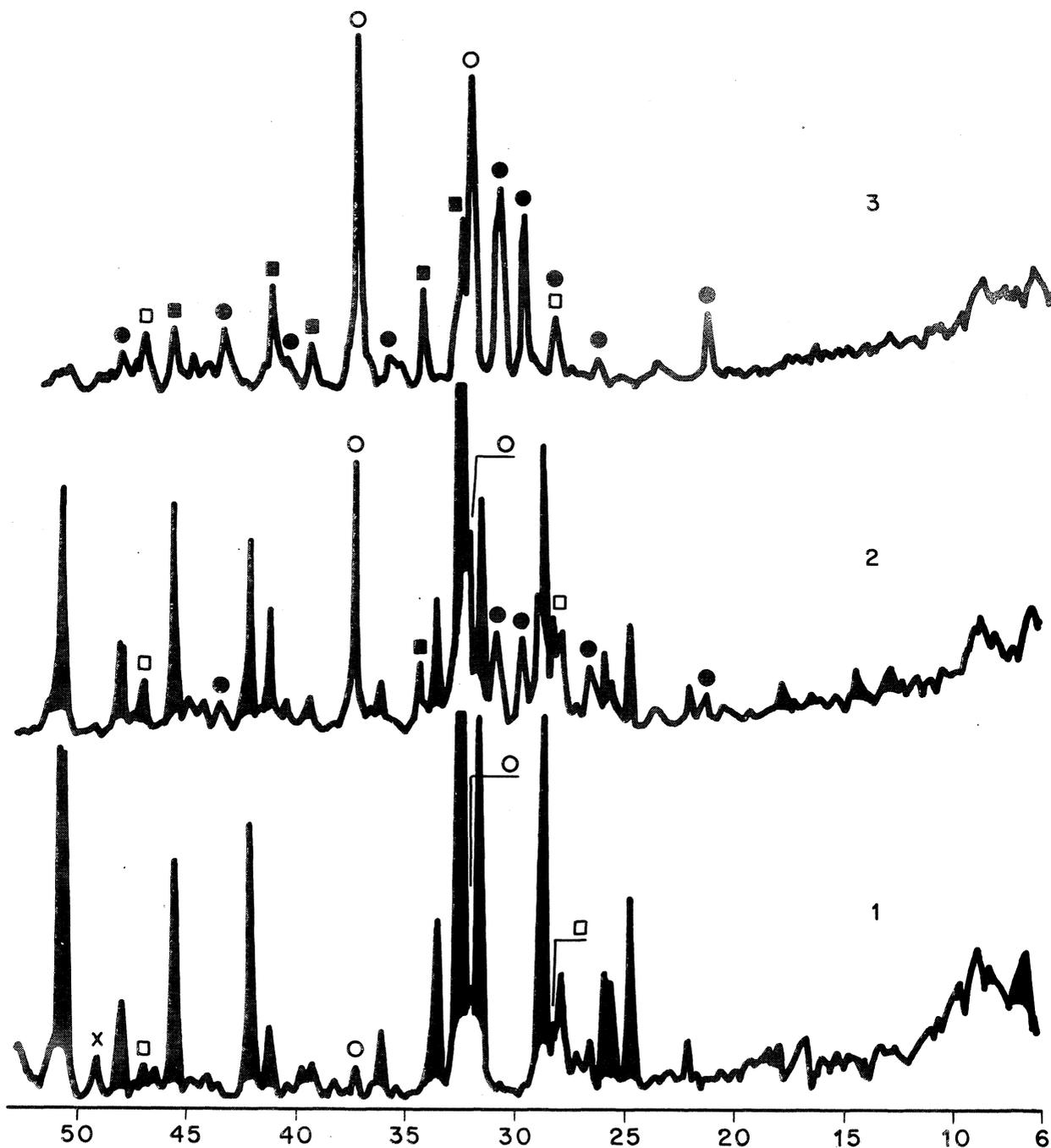


Fig. 2

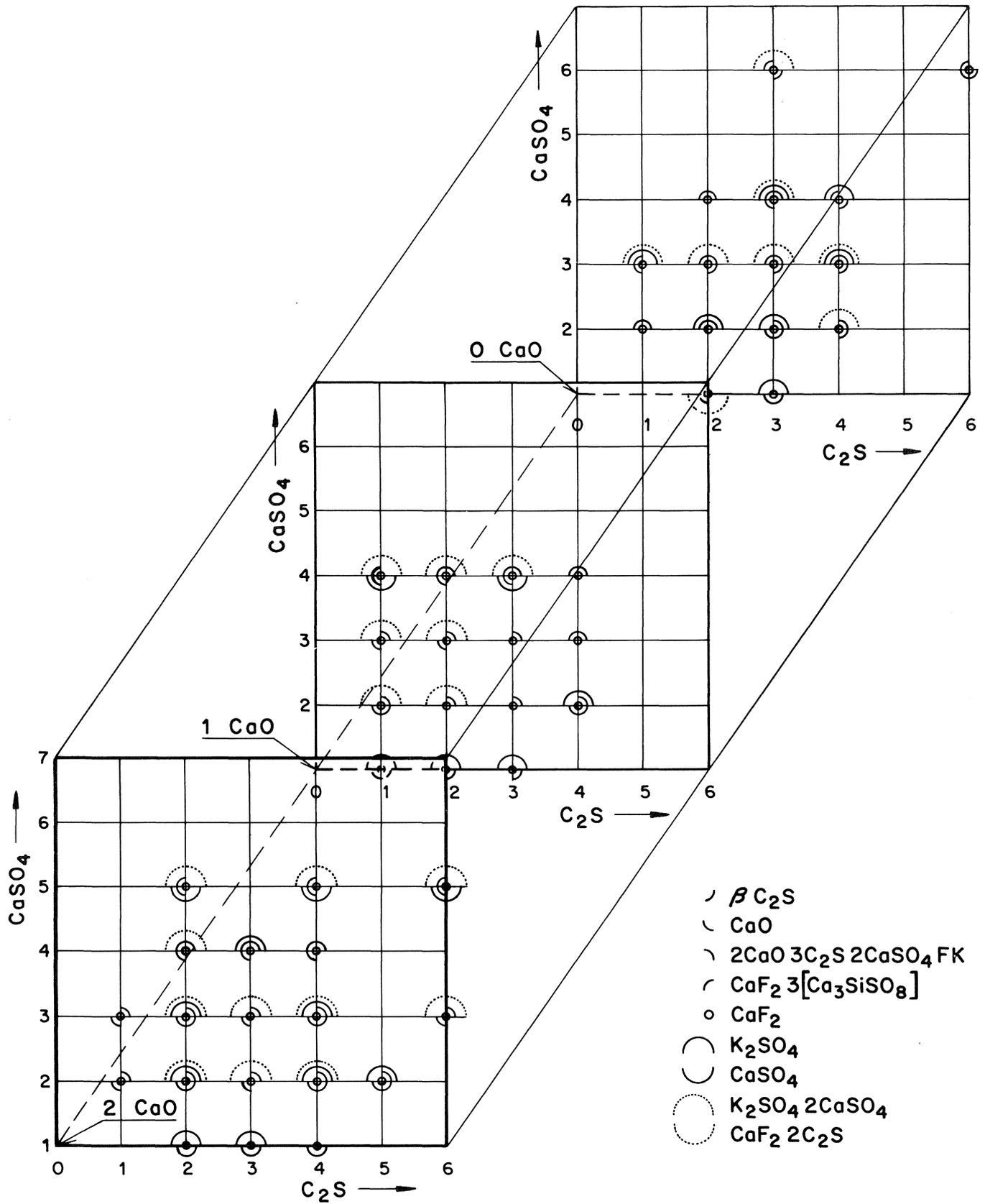


Fig. 3

nos, véanse en el cuadro 1 las intensidades del CaF_2) y para el K_2O 1/2 mol. Como la fluorellestadita tenía un exceso de CaO era muy posible también que el compuesto tuviera un exceso de CaO sobre el necesario para formar el silicato bicálcico (3).

C U A D R O 1

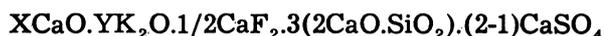
Compuestos $2\theta =$ fluorellestadita + + K_2O moles	$\text{CaO.KF.3(2CaO.SiO}_2).2\text{CaSO}_4$ 50,7°	CaO 37,4°	CaF_2 47°	K_2SO_4 29,8°	2CaO.SiO_2 34,5°	$\text{CaF}_2.3\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ 49,2°
1	0	15	0	0	0	85
1 + 0,25	50	0	4	0	0	45
1 + 0,5	85	8	10	0	0	10
1 + 1	50	65	12	22	16	0
1 + 1,5	0	100	17	40	24	0

4. SUBSISTEMA $\text{KF-CaSO}_4\text{-}2\text{CaO.SiO}_2\text{-CaO}$

En la figura 3 se pueden observar las mezclas realizadas a partir de las adecuadas proporciones molares de K_2SO_4 , CaF_2 , CaCO_3 , CaSO_4 y gel de sílice, molidas en molino de ágata durante 20 minutos y calentadas en crisol de platino a 1.000°C durante 3 horas. Los datos de la figura 3 se obtuvieron de los difractogramas correspondientes a las mezclas calcinadas. Para todas las mezclas se mantuvo constante la proporción de 2KF equivalente al CaF_2 y como variables: para el eje Y, el CaSO_4 ; para el eje X, el 2CaO.SiO_2 ; y para el eje Z, el CaO . De los resultados indicados en la figura se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. La proporción de 1 mol de $\text{CaF}_2 <> 2\text{KF}$ añadido es excesiva, ya que en todos los difractogramas de los diversos compuestos preparados se detectaban las líneas correspondientes al CaF_2 .
2. En las probables composiciones del "compuesto H", cuando la relación molar ensayada de CaSO_4 era superior a 3, se identificaban en los difractogramas las líneas correspondientes a la fluorellestadita. Cuando no había CaO en exceso sucedía también para 3 moles de CaSO_4 . Si la relación era 1 CaSO_4 o menor en los difractogramas se identificaban las líneas correspondientes del $\beta\text{-C}_2\text{S}^*$ ó $\text{CaF}_2.2(2\text{CaO.SiO}_2)$.
3. La presencia en la composición de un exceso de CaO de 1 a 2 moles, sobre el necesario para formar 2CaO.SiO_2 , resulta imprescindible para eliminar la formación de la fluorellestadita y el $\beta\text{-}2\text{CaO.SiO}_2$; normalmente en presencia de un exceso de CaO aparece sólo uno de los dos compuestos citados anteriormente o ninguno de ellos.

Si la CaO en exceso era de 2 moles, aparecía cal libre. No obstante se considera que con una duración del tratamiento mayor, temperaturas comprendidas entre 900 y 1.050°C y preparación de pastillas a elevadas presiones, se podrían combinar los dos moles de CaO . De lo anterior se deduce que el "compuesto H" tendría la siguiente fórmula:

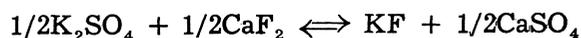


5. REACCIONES $\text{KF-CaSO}_4\text{-C}_2\text{S}$

Con el fin de averiguar la influencia simultánea del K_2O y del CaSO_4 en la formación del "compuesto H" se hizo otra serie de ensayos, en los que se variaron las concentraciones molares de K_2O a 1/3, 1/2, 2/3 y 1 respectivamente y las del CaSO_4 entre 1 y 2 moles; el 2CaO.SiO_2 se mantuvo constante en 3 moles.

* C = CaO ; S = SiO_2 según la nomenclatura de química del cemento.

De los resultados obtenidos de los difractogramas se deduce que la cantidad óptima de K_2O era de 1/2 mol que muy posiblemente se combinaba con el CaF_2 según la reacción:



El tiempo de tratamiento y un aumento de temperatura de 900 a 1.000°C favorecerían la combinación. En el caso de 1/2 mol de K_2O y $2CaSO_4$ el único componente potásico detectado era el "compuesto H".

Si la cantidad de K_2O era superior a 1/2 mol, los difractogramas de las muestras presentaban las líneas correspondientes al K_2SO_4 y/o $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$.

Si la cantidad de K_2O era igual o menor de 1/3 de mol, parte de la fluorellestadita, que se formaba en este caso, permanecía sin descomponerse, mientras que en el caso de que el K_2O fuese superior a 1/2 mol, la fluorellestadita disminuía con el tiempo de tratamiento a 1.000°C y simultáneamente se formaba langbeinita.

De lo anterior se aceptó como fórmula para el "compuesto H".



5.1. Estudio de las temperaturas, del tiempo y de las constantes cristalográficas del $2CaO \cdot KF \cdot 3(2CaO \cdot SiO_2) \cdot 2CaSO_4$

En la figura 4 se puede observar que a 800°C no se descomponía la calcita ni reaccionaban los componentes, cosa que sí sucedía al llegar la temperatura a 850°C. Sin embargo para que se produzca el compuesto potásico de la fluorellestadita y ésta se descomponga, es preciso que la temperatura ascienda a 900°C y que la duración del tratamiento a dicha temperatura sea del orden de unas 50 horas.

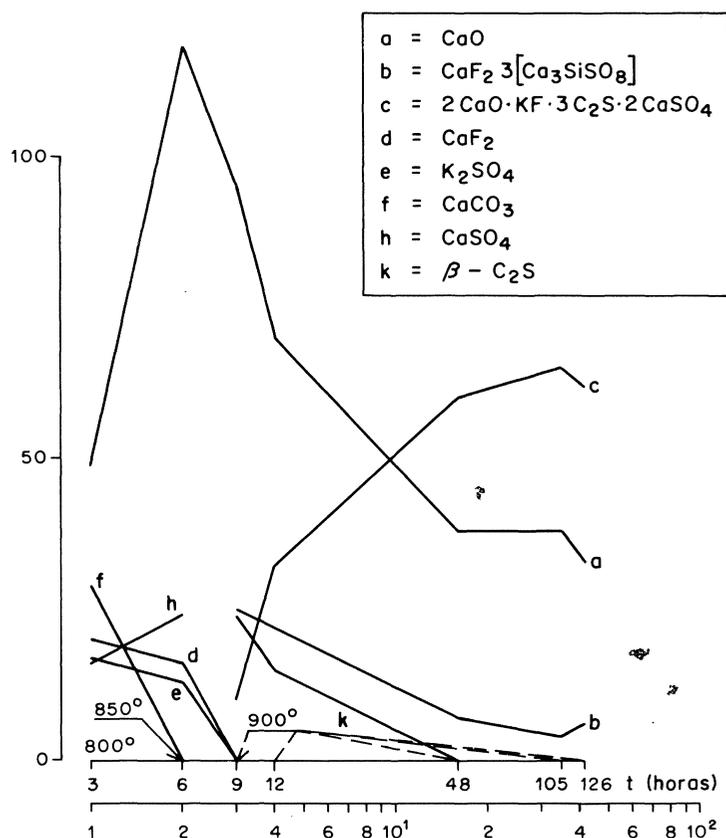


Fig. 4

CUADRO 2

n.º	z ₀	d	hkl	I/I ₀
1	6,433	13,7386	100	3
2	12,887	6,8692	200	3
3	14,374	6,1619	010	3
4	17,872	4,9632	210	4
5	24,745	3,5977	001	6
6	25,594	3,4804	101	3
7	25,886	3,4417	310	4
8	28,732	3,1069	011	10
9	28,9906	3,0798	111	3
10	30,6551	2,9163	120	1
11	31,6290	2,8287	410	13
12	32,5589	2,7500	320	100
13	33,5794	2,6687	220	7
14	36,1550	2,4843	401	4
15	39,3484	2,2897	600	2
16	39,7869	2,2655	121	0,05
17	40,5067	2,22369	411	0,05
18	41,3215	2,18485	321	2
19	42,1771	2,14249	420	8
20	44,0874	2,05399	030	0,2
21	45,6712	1,98609	330	8
22	46,4506	1,95485	710	0,5
23	47,4558	1,91576	520	0,5
24	48,0588	1,89312	230	4
25	48,1663	1,88915	430	3
26	50,7496	1,79888	002	15
27	50,8542	1,79543	710	1
28	51,353	1,77015	330	1
29	53,25	1,72016	711	1
30	57,80	1,59511	721	0,5
31	59,60	1,55117	811	2
32	61,55	1,50662	140	6

La disminución de la cal libre se puede acelerar haciendo comprimidos o aumentando la temperatura a 1.000°C durante unas 3 horas.

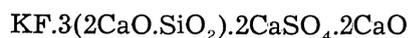
En los difractogramas de la muestra no se detectó CaF_2 , lo cual confirmó nuestra anterior hipótesis; para eliminar el $\beta\text{-2CaO.SiO}_2$ y la fluorellestadita se necesitaron entre 1 y 2 moles de CaO . El CaSO_4 varía entre 1,5 y 2 moles.

Anteriormente se había calculado —a partir de las líneas de difracción del “compuesto H” en un programa (2) preparado en el Instituto Rocasolano con un M 20 (4) igual a 14— el volumen atómico del compuesto igual a 307,9 con una desviación estándar de 0,0001129.

Las densidades obtenidas con benceno oscilaban entre 2,88 y 3,12, lo cual nos daba un peso molecular para el compuesto comprendido entre 887 y 960; esto nos indicaba como fórmulas más probables para el compuesto las siguientes:

	p.m	d.
$\text{KF.2CaO.SiO}_2.4\text{CaSO}_4.2\text{CaO}$	887	2,88
$\text{KF.3(2CaO.SiO}_2).2\text{CaSO}_4.\text{CaO}$	903	2,97
$\text{KF.2(2CaO.SiO}_2).3\text{CaSO}_4.2\text{CaO}$	923	2,99
$\text{KF.2(2CaO.SiO}_2).4\text{CaSO}_4$	947	3,07
$\text{KF.3(2CaO.SiO}_2).2\text{CaSO}_4.2\text{CaO}$	959	3,11

La densidad medida con agua fue de 3,1. El compuesto $\text{KF.3(2CaO.SiO}_2).2\text{CaSO}_4.\text{CaO}$ admitía más cantidad de CaO , por lo cual creemos que la fórmula más adecuada para el “compuesto H” denominado ahora potasio fluorellestadita es:



Las constantes cristalográficas, líneas de difracción, índices e intensidades del compuesto se dan en el cuadro 2 y en los datos que se indican a continuación:

celda monoclinica;	$A = 13,88;$	$B = 6,29;$	$C = 3,597$
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 98,26^\circ$

BIBLIOGRAFIA

- (1) Inorganic Index to the Powder Diffraction File of the JCPDS (1972).
- (2) Indexing Program for Powder Patterns Especially Suitable for Triclinic Monoclinic and Orthorhombic Lattices. F. Kohlbeck y E. M. Horl J. Appl. Cryst. 9 28 (1976).
- (3) SUDOY y NAKAMURA: Review of Twenty Fifth General Meeting, 84 (1971).
- (4) A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing. P. M. de Wolff. J. Appl. Cryst. 1, 108 (1968).
- (5) TAKASHIMA, S.: Semento Gijutzu Nempo XII, pg. 12-13 (1958).