

616-139

Ciclos en sistemas de hornos rotativos

H. RITZMANN, Neubeckum

Zement-Kalk-Gips, nº 8, agosto 1971, págs. 338-343

1. Los ciclos del azufre

En las materias primas que se emplean para la fabricación del cemento, se encuentra el azufre casi exclusivamente en forma de sulfuros o de sulfatos. Los combustibles usuales en cambio tienen el azufre, en general, en forma de combinaciones orgánicas. Con las temperaturas que se necesitan para la cocción del clínker, las combinaciones sulfúricas están sujetas a transformaciones que conducen, en su efecto final, a óxidos de azufre. Como el equilibrio termodinámico entre los óxidos de azufre SO_2 y SO_3 a temperaturas por encima de 1.000°C se encuentra desplazado hacia la combinación tetravalente, resulta el SO_2 fundamentalmente como producto final de la transformación.

La extensión de la formación del SO_2 a partir de las combinaciones sulfúricas en las materias empleadas, depende de la correspondiente forma de estas combinaciones. Mientras las combinaciones sulfurosas y también las orgánicas se transforman con una reacción exotérmica casi totalmente en SO_2 , el grado de transformación de la reacción de descomposición endotérmica de los sulfatos es distinta y depende de la existencia de otros componentes de reacción.

Por ello los gases de reacción en el horno rotatorio contienen distintas cantidades de SO_2 . Por su carácter ácido, el SO_2 de los gases reaccionará —cuanto sea posible— con los óxidos alcalinos básicos, procedentes de la materia prima y contenidos, en la fase gaseosa. El SO_2 , que no se combine en estas reacciones, puede aún reaccionar en el precalentador de gases con el CaCO_3 . Como los gases de escape salen del horno de 100° a 300°C , según el tipo del precalentador, y encuentran repetidas veces contacto directo con las materias primas, el campo de temperaturas para estas reacciones es amplio. En los trabajos de H. Scholze y de U. Hildebrandt (1), se encuentran indicaciones sobre la formación de combinaciones entre CaSO_4 y aluminatos y silicatos cálcicos.

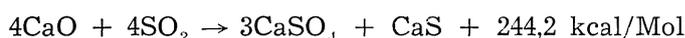
Las combinaciones de azufre absorbidas o formadas con la harina cruda alcanzan, entrando en la zona de cocción, de nuevo las altas temperaturas en las cuales pueden tener lugar las reacciones de descomposición antes descritas, por lo cual concurren todas las condiciones para los procesos de recirculación.

Los procesos de recirculación pueden conducir a concentraciones extremadamente altas de combinaciones en distintos lugares del sistema de cocción, aunque éstas se encuentren en muy poca cantidad en la materia prima. Al igual que con las circulaciones de los

cloruros alcalinos, se originan formaciones de costra indeseadas y bajo ciertas circunstancias interrupciones del servicio. Es por lo tanto de especial interés estudiar nuevamente las combinaciones de azufre.

2. Investigaciones realizadas hasta la fecha

Los ensayos de laboratorio de E. Vogel (2), de transformar harina cruda con gases conteniendo SO_2 demostraron una fuerte absorción de SO_2 en el campo de temperaturas de 600° hasta 900°C según la siguiente ecuación de reacción:



C. Goes (3) y P. Weber (4) publicaron también valores de medición de ciclos sulfúricos dentro de sus estudios sobre ciclos alcalinos en sistemas de hornos rotatorios. Recientemente, S. Sprung (5) se dedicó detenidamente al estudio del comportamiento del azufre durante la cocción del clínker. Estudió en ensayos de laboratorio la transformación de SO_3 con cal en el campo de temperaturas de 350° hasta 500°C , mediante muestras en reposo. Sus estudios prácticos con 2 hornos LEPOL y 3 hornos con precalentador de harina cruda mostraron que el 72 hasta 96 % del azufre del sistema es eliminado con el clínker, con lo cual se comprobó que la función de emisión del SO_2 depende de la relación SO_2 — álcalis en la fase gaseosa del horno. La eliminación de azufre del sistema del horno aumenta fuertemente, cuando crece el exceso molar de SO_2 o SO_3 frente a los álcalis en la fase gaseosa.

Como Sprung limitó sus ensayos de laboratorio a 500°C y no los extendió a la zona interesante de las altas temperaturas, así como tampoco partió del contenido de azufre en las muestras de la harina cruda tomadas en la entrada del horno durante sus estudios de instalaciones industriales, sino que calculó estas cifras a base de distintas suposiciones sobre el comportamiento del azufre de la harina cruda y del combustible, será necesario ante todo hacer estudios de laboratorio más extensos y efectuar mediciones de ciclos sulfúricos en mayor número de instalaciones industriales a fin de aclarar el problema también en los campos indicados.

3. Ensayos de laboratorio

En primer lugar se estudiaron en el laboratorio y con harinas crudas procedentes de fábricas de cemento, los grados de transformación de SO_2 en función de la temperatura, de tal forma que se condujo gas de reacción, que tenía igual composición que los gases del horno, encima de las probetas que se encontraban en una navecilla. En la figura 1 se muestra esta instalación de ensayo y la composición del gas. En la figura 2 se muestra el resultado de este ensayo. En 10 minutos de duración de reacción, se consigue el máximo de la transformación aproximadamente a 880°C . Por encima de 880°C se reduce otra vez la transformación. Por transformación se entiende la cantidad del SO_2 absorbida por la harina cruda en función de la cantidad de SO_2 ofrecida. Bajo este aspecto el valor absoluto no es de especial interés por depender de la tecnología específica de este ensayo.

Más cerca de la práctica está el procedimiento de ensayo mostrado en la figura 3. En la corriente de gases de una cámara de combustión, se añade aproximadamente 1 % de SO_2 , se alimenta harina cruda que se sopla junto con los gases a un ciclón en el cual los gases y la harina son separados. Los resultados los muestra la figura 4.

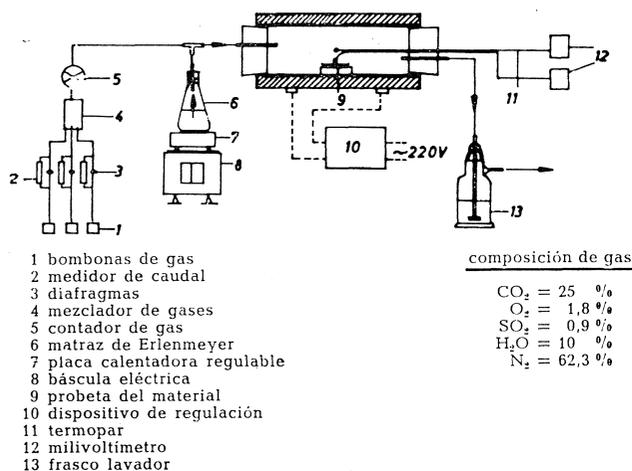


Fig. 1.—Instalación para la transformación de SO₂ con harina cruda en función de la temperatura del tratamiento (ensayo estacionario).

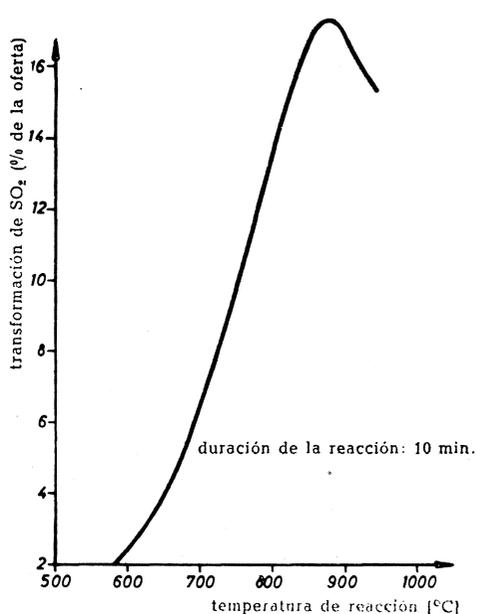


Fig. 2.—Transformación de SO₂ con harina cruda entre 600° y 900°C.

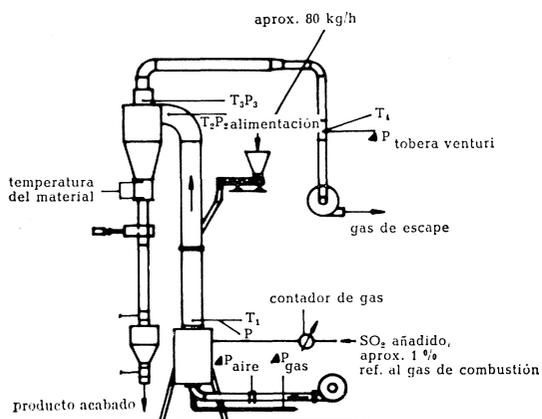


Fig. 3.—Instalación para la transformación de SO₂ con harina cruda en función de la temperatura del tratamiento (ensayo de ciclón).

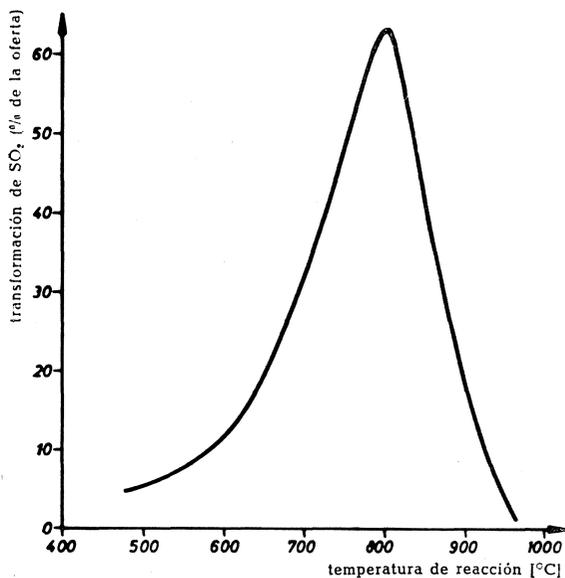


Fig. 4.—Transformación de SO₂ con harina cruda en el ensayo con ciclón.

Como temperatura de reacción se anotó la temperatura del material medida en la salida del ciclón. La transformación del SO₂ muestra otra vez un claro máximo a la temperatura de reacción de aprox. 800°C, con lo cual aprox. el 63 % del SO₂ que se encuentra en los gases de combustión, es absorbido por la harina cruda.

En todos los ensayos se empleó harina cruda con un contenido total de SO_3 de 0,65 %. También en los ensayos con el ciclón, la atmósfera del horno era ligeramente oxidante. En las harinas crudas transformadas el azufre absorbido se presentaba en un promedio del 88 % en forma de sulfatos, la transformación pues, no sigue exactamente la reacción indicada por Vogel (2) que calculó un valor de un 75 %.

Los ensayos previos realizados a escala de laboratorio coincidieron en que el óptimo en la transformación del SO_2 con la harina cruda, está en el campo de temperaturas de 800° a 900°C.

Los ensayos con ciclón permiten llegar a la conclusión de que, teniendo en cuenta las temperaturas en un intercambiador de calor con 4 etapas de ciclones, se consigue una transformación de SO_2 en total de aprox. 71 %, suponiendo que las transformaciones del SO_2 sean independientes, en un amplio margen, de la concentración del SO_2 .

4. Resultados de mediciones de instalaciones industriales

Con las fórmulas publicadas por P. Weber (6) se puede calcular la concentración en el clínker y en la salida del precalentador de aquellas combinaciones que tienden a formar un ciclo, si se conoce la cantidad de los componentes que pasan desde la harina cruda así como del ciclo, a la fase gaseosa del horno. A través de una conversión de estas ecuaciones se puede construir la relación [I] en la cual C_i y Br_i representan las concentraciones del componente i en la harina cruda y en el combustible. X_i representa la cantidad de los componentes i adsorbidos de la fase gaseosa en el precalentador. La cifra a_i representa el grado de adsorción que indica el tanto por ciento de las combinaciones adsorbidas de los gases de escape del horno en el precalentador.

La adsorción completa se da cuando $a_i = 1$.

$$X_i = \frac{(\varepsilon_{1i} + Br_i^*) \cdot a_i}{1 - \varepsilon_{2i} \cdot a_i} \cdot c_i \quad [I]$$

$$Br_i^* = \frac{Br_i}{c_i}$$

ε_{1i} y ε_{2i} respectivamente son los componentes que quedan libres de la harina cruda y del ciclo, para los cuales se empleará en lo sucesivo la definición volatilidad. Todas las concentraciones se expresan en g por kg de clínker. Br_i^* relaciona la concentración en el combustible con la concentración en la harina cruda.

Cuando se mide en instalaciones de hornos la concentración de los componentes del ciclo en el material de alimentación, en la entrada del horno o salida del precalentador, así como en el material acabado, se pueden averiguar los grados de adsorción para los distintos componentes del ciclo, mediante un simple cálculo del balance.

En las siguientes tablas se anotaron los grados de adsorción de combinaciones de sodio, potasio, azufre y cloro determinados de esta forma en 10 hornos LEPOL y 16 hornos DOPOL alimentados con harina así como la relación molar entre álcalis y azufre con f índice. La cantidad de álcalis se disminuyó en cada caso por la cantidad equimolar del cloro. El índice "r" representa la harina cruda, "a" la fase adsorbida y "g" la fase gaseosa. En las tablas se indican además, la concentración de SO_2 de la fase gaseosa del hor-

no antes de entrar en el precalentador, así como la cantidad total del SO_2 que sale del precalentador con el gas de escape y el polvo, en relación con la totalidad del SO_2 introducido por la harina cruda y el combustible, representado por el índice S_{ov} .

La tabla 1 para instalaciones LEPOL, deja ver que el sodio es el componente menos adsorbido de la fase gaseosa por la capa del material de la parrilla, entre todos los componentes que forman el ciclo. El potasio es algo más adsorbido, el cloro en un 52 % y el azufre da el máximo con un 65 %. Los grados de adsorción difieren según la permeabilidad de la capa de la parrilla, llamando la atención que de acuerdo con estudios anteriores y especialmente para Na_2O , se comprobaron grados de adsorción muy diferentes.

TABLA 1
Ciclo de álcalis y SO_2 en hornos LEPOL

Instalación	Grado de adsorción				f_r	f_g	f_a	Concentración de SO_2 en la fase gaseosa (%)	S_{ov} en %
	Na_2O	K_2O	SO_3	Cl					
1	6	48	59	37	1,52	0,74	1,85	0,19	34
2	0	33	46	35	0,91	0,53	0,28	0,11	19
3	52	53	79	31	5,0	1,24	0,85	0,11	30
4	64	65	75	53	1,05	0,46	0,39	0,47	52
5	—	51	76	51	2,56	1,28	0,76	0,14	21
6	26	41	—	87	1,79	—	—	0,04	—
7	0	13	48	—	1,16	0,57	0,14	0,2	50
8		71	73	—	1,73	1,10	1,08	—	20
9		83	80	—	1,04	1,15	1,19	—	27
10	54	67	48	73	2,78	1,45	1,96	0,22	62
Ø	30	46	65	52	1,95	0,95	0,94	0,19	35
Max.	64	67	80	87	5,0	1,45	1,96	0,47	62
Min.	0	13	46	31	0,91	0,46	0,14	0,04	19

En casi todas las instalaciones existe un exceso molar de álcalis frente al azufre, con excepción de la instalación número 2, en la cual sin embargo, solo existe un exceso de azufre muy pequeño. Por regla general f_g es menor que f_r , lo que significa que el azufre se acumula en el ciclo más que los álcalis.

La comparación entre f_g y f_a no da una relación uniforme. En unos casos se comprueba una adsorción mayor de los álcalis y en otros una mayor adsorción de las combinaciones del azufre de la fase gaseosa. El promedio resulta sin embargo, con valores iguales para f_g y f_a .

La concentración de SO_2 con un 0,2 % en la fase gaseosa es relativamente baja. El gas bruto contiene por término medio el 35 % del total del SO_2 procedente de la harina cruda y del combustible, sin embargo, los valores individuales varían fuertemente en función de la permeabilidad de la capa del material de la parrilla.

En la tabla 2, para hornos con precalentador alimentados con harina, se resumieron en la parte superior, todas las instalaciones en las cuales f_r es mayor que 1; quiere decir, en las que hay un exceso equimolar de sodio y potasio frente al SO_3 . Los grados de adsorción para sodio, potasio, cloro y SO_3 son mayores que en hornos LEPOL, debido a que la harina dispersada en los escalones del intercambiador de calor, puede adsorber combinaciones del ciclo en mayor grado que en precalentadores LEPOL alimentados por gránulos.

TABLA 2
Ciclos de álcalis y SO₂ en hornos DOPOL

Instalación	Grado de adsorción				f _r	f _g	f _a	Concentración de SO ₂ en la fase gaseosa (%)	S _{ov} en %
	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl					
2	91	99	90	99	1,33	0,86	0,96	0,50	19,2
3	84	95	99	94	1,00	0,50	0,46	0,50	2,8
5	68	92	99	99	3,57	2,83	2,41	0,19	2,2
6	91	92	90	99	1,25	0,88	0,88	1,39	33,9
10	98	97	95	99	1,01	0,41	0,40	0,93	18,1
11	89	96	91	99	1,96	0,90	0,91	0,39	24,1
12	78	97	96	98	1,82	1,35	1,28	0,54	8,2
13	—	—	85	—	1,32	—	—	0,20	14,5
14	—	—	75	—	1,05	—	—	0,10	14,5
15	—	—	84	—	1,27	—	—	0,17	25,2
∅	86	95	90	98	1,56	1,10	1,04	0,49	16,3(19,8)
Max.	98	99	99	99	3,57	2,83	2,41	1,39	33,9
Min.	68	92	75	94	1,00	0,41	0,40	0,10	2,5
1	86	94	77	99	0,92	0,86	0,96	0,50	45,5
4	83	89	90	96	0,89	0,31	0,45	0,76	30,5
7	79	83	86	90	0,85	0,24	0,23	1,59	38,0
8	88	91	88	96	0,87	0,35	0,35	1,20	25,7
9	83	94	75	—	—	—	—	—	—
16	79	98	89	99	0,85	—	—	—	—
∅	83	92	84	96	0,88	0,44	0,50	—	35,0
Max.	88	98	90	99	0,92	0,86	0,96	—	45,5
Min.	79	83	75	90	0,85	0,24	0,23	—	25,7

Para K₂O y SO₃ resultan por término medio aproximadamente los mismos grados de adsorción. También aquí f_g es menor que f_r, lo que revela una participación más intensa de combinaciones de azufre en procesos cíclicos. No se da una relación clara entre f_g y el grado de adsorción del SO₃. Aunque f_g oscila entre 0,41 y 2,83, los grados de adsorción se encuentran para SO₃ casi uniformemente alrededor de un promedio del 90 %.

f_a se diferencia solo muy poco de f_g, es decir, en la adsorción de la fase gaseosa no sufre cambio, por regla general, la relación molar entre los álcalis y el azufre. La concentración de SO₂ de la fase gaseosa oscila, como es natural, con la cantidad de azufre que llega al sistema. El valor S_{ov}, expresado en % del total del azufre introducido, se encuentra entre el 2,5 y el 33,9 %. En efecto se debe de tener en cuenta que en concentraciones de azufre relativamente bajas en la harina cruda y el combustible, los errores de medición serán relativamente grandes, como muestran las instalaciones 3 y 5 que tienen para S_{ov} valores bastante bajos. Sin tomar en consideración estas 2 instalaciones para la determinación del valor medio resulta un valor medio de 19,8 % frente a 16,3 % para todas las instalaciones.

En la parte inferior de la tabla 2 se muestran las instalaciones en las cuales f_r es menor que 1. Aquí se presenta un exceso molar de combinaciones sulfúricas frente a las alcalinas. En el término medio resultan valores más bajos para f_g y concentraciones más altas de SO₂ en la fase gaseosa del horno. Bajo estas condiciones sin embargo, se presen-

tan también altos coeficientes de adsorción. Solo el valor para SO_3 , con un 84 % es algo menor que en los casos en los que se presenta un exceso de álcalis en la harina cruda. También aquí muestra la comparación entre f_g y f_a que incluso con un exceso de azufre muy fuerte en la fase gaseosa del horno ($f_g = 0,24$) se mantiene poco más o menos la relación molar entre las combinaciones alcalinas y sulfúricas en la fase adsorbida.

El contenido de S en el gas bruto, calculado como SO_2 , es mayor debido al coeficiente de adsorción disminuido y llega en el promedio a un 35 % del azufre total introducido.

La dispersión de valores de las 16 mediciones individuales no deja ver así relaciones entre la concentración de SO_2 en la fase gaseosa o f_g respectivamente, por una parte y del azufre extraído o del grado de adsorción respectivamente por otra. Cuando se recopilan sin embargo, como se hizo en la tabla 2, las instalaciones con f_r mayor que 1 y f_r menor que 1, en distintos grupos, los valores medios para f_g , el grado de adsorción, la concentración de SO_2 en la fase gaseosa y el azufre extraído, dejan ver claramente la tendencia de que la disminución de f_g o aumento de la concentración de SO_2 en la fase gaseosa respectivamente, trae consigo un aumento del azufre extraído y una disminución del grado de adsorción. (Véase figura 5).

5. Volatilidad de las combinaciones de la harina cruda y del ciclo

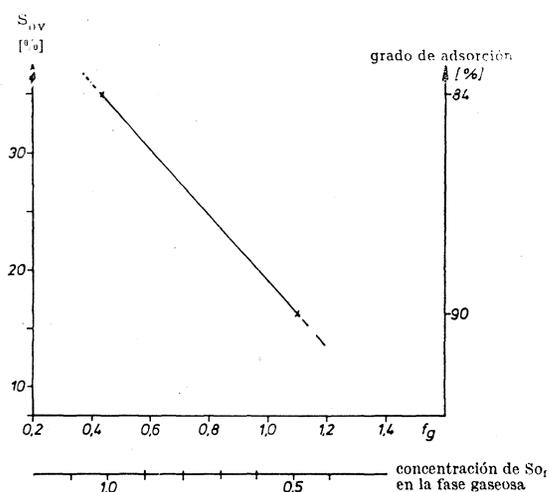


Fig. 5.—Interdependencia entre el SO_2 en el gas bruto y en el polvo (S_{ov}) y concentración de SO_2 en la fase gaseosa para hornos de la tabla 2 (valores medios).

Para el cálculo de los componentes adsorbidos en la salida del sistema precalentador según ecuación [I] se necesitan, aparte de los grados de adsorción según las tablas 1 y 2, así como los datos analíticos de harina cruda y combustible, los valores ϵ_1 y ϵ_2 de la harina cruda y del ciclo. Como la determinación de ϵ_2 (ciclo) en el laboratorio es relativamente difícil, se determinó el ϵ_1 (harina cruda) para una serie de probetas en ensayos pequeños de tal forma que se mantenían gránulos de harina cruda, con un diámetro de 10 mm, durante 30 minutos en distintos escalones de temperatura bajo condiciones determinadas de calentamiento. Los valores ϵ_1 y ϵ_2 tomados de esta manera a 1.400°C , para óxido de sodio, óxido de potasio, SO_3 y cloro están anotados en la tabla 3. Aunque estas condiciones de calentamiento no corres-

ponden exactamente a las del proceso en el horno, apenas se pueden simular aquéllos de otra manera en el laboratorio y es de suponer que conducen a valores que para el proceso técnico tienen validez aproximada.

Mediante los valores para ϵ_1 , se calculó, con la ecuación [I] la volatilidad ϵ_2 de las combinaciones del ciclo para hornos con precalentadores de harina cruda para la tabla 3, anotándose los grados de adsorción como valores promedios de la tabla 2.

La composición analítica de la fase adsorbida se calculó a través del análisis químico de las pruebas tomadas en la salida del precalentador, suponiendo que el cloro se presenta en forma de cloruro potásico que el SO_3 se combinó en el precalentador, en primer

lugar en forma de sulfato potásico o sódico respectivamente y que sólo el SO_3 sobrante formó sulfato cálcico. Óxidos alcalinos que se pueden neutralizar por el SO_3 se calcularon como carbonatos.

T A B L A 3

Volatilidad determinada experimentalmente de la harina cruda ε_1 y volatilidad calculada de las combinaciones de ciclo ε_2 para hornos con precalentador de harina cruda

Instalación	Composición de la fase adsorbida (%)		Volatilidad de los componentes de la harina cruda ε_1				Volatilidad calculada de las combinaciones de ciclo ε_2			
			Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl
5	KCl	32	0,44	0,28	0,43	0,98	0,68	0,97	0,83	1,00
	K ₂ SO ₄	33								
	K ₂ CO ₃	33								
	Na ₂ CO ₃	2								
11	KCl	29	0,25	0,35	0,60	0,90	0,90	0,97	0,89	1,00
	K ₂ SO ₄	48								
	K ₂ CO ₃	19								
	Na ₂ CO ₃	4								
10	KCl	11	0,25	0,41	0,52	—	0,91	0,91	0,96	1,00
	K ₂ SO ₄	48								
	Na ₂ SO ₄	4								
	CaSO ₄	37								
3	KCl	19	0,26	0,49	0,51	0,90	1,00	0,84	0,96	1,00
	K ₂ SO ₄	25								
	Na ₂ SO ₄	15								
	CaSO ₄	41								
4	KCl	15	0,30	0,48	0,37	—	0,96	0,84	1,00	1,00
	K ₂ SO ₄	16								
	Na ₂ SO ₄	12								
	CaSO ₄	57								
8	KCl	17	0,09	0,33	0,87	0,90	1,00	0,87	0,68	1,00
	K ₂ SO ₄	12								
	Na ₂ SO ₄	19								
	CaSO ₄	52								
7	KCl	8	0,07	0,35	0,83	0,90	1,00	0,79	0,83	1,00
	K ₂ SO ₄	12								
	Na ₂ SO ₄	11								
	CaSO ₄	69								
∅			0,24	0,38	0,59	0,91	0,92	0,88	0,88	1,00
Max.			0,44	0,49	0,87	0,98	1,00	0,97	1,00	—
Min.			0,07	0,28	0,37	0,90	0,68	0,79	0,68	—

Como resultado se puede comprobar que en principio las combinaciones del ciclo llegan a una mayor volatilidad que las combinaciones de la harina cruda, aún suponiendo un mayor error de determinación de la volatilidad de los componentes de harina cruda debido al método de laboratorio. Así cambiaría, por ejemplo en la instalación 5, un incremento del 100 % de $\varepsilon_1 \text{SO}_3$, el valor de $\varepsilon_2 \text{SO}_3$ sólo en un 10 %.

Mientras la alta volatilidad del cloro se comprende por la elevada volatilidad de los cloruros alcalinos, sorprenden por lo pronto los valores altos de los óxidos alcalinos y SO_3 . Los datos termodinámicos de estas combinaciones dejaban esperar una alta volatilidad de recirculación sólo para el sulfato cálcico. El sulfato sódico y también el sulfato potásico tienen, sin embargo, aún con altas temperaturas, presiones de vapor tan bajas que no pueden explicarse los valores altos de volatilidad averiguados por la evaporación. Pe-

ro se debe tener en cuenta que un ciclo alto de sulfato alcalino puede formarse también sobre el ciclo del polvo, porque los sulfatos condensan, como se sabe, preferentemente sobre partículas finísimas de polvo. Por lo visto es precisamente este polvo fino el que se separa del material a cocer durante el trayecto desde el sistema precalentador hacia el horno y es llevado por la corriente de los gases del horno de vuelta al sistema precalentador.

6. Fórmulas de cálculo para la cantidad de azufre adsorbida, emitida y su concentración en el clinker

Poniendo los valores medios de las tablas 2 y 3 en la fórmula [I] resultan para las cantidades de las fases adsorbidas en el precalentador, las siguientes relaciones:

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = 3,8 \cdot c_{\text{Na}_2\text{O}} (\varepsilon_{1\text{Na}_2\text{O}} + \text{Br}_{\text{Na}_2\text{O}}^*) \quad \text{[II]}$$

$$X_{\text{K}_2\text{O}} = 5,3 \cdot c_{\text{K}_2\text{O}} (\varepsilon_{1\text{K}_2\text{O}} + \text{Br}_{\text{K}_2\text{O}}^*) \quad \text{[III]}$$

$$X_{\text{SO}_3} = 3,8 \cdot c_{\text{SO}_3} (\varepsilon_{1\text{SO}_3} + \text{Br}_{\text{SO}_3}^*) \quad \text{[IV]}$$

$$X_{\text{Cl}} = 3,2 \cdot c_{\text{Cl}} (\varepsilon_{1\text{Cl}} + \text{Br}_{\text{Cl}}^*) \quad \text{[V]}$$

Estas fórmulas son válidas para hornos con precalentador alimentados con harina. Construir ecuaciones correspondientes para hornos LEPOL parece de poco sentido en vista de los muy distintos grados de adsorción (tabla 1) que dependen de la permeabilidad de la parrilla. Como además el ciclo de polvo entre horno y sistema precalentador cambia fuertemente, según la calidad del granulado, no se pueden establecer valores promedios para la volatilidad de los álcalis del ciclo en el horno LEPOL. Teniendo en cuenta, que en todo caso los grados promedios de adsorción son mucho más bajos en hornos LEPOL que en hornos alimentados con harina y el ciclo del polvo es también considerablemente menor, las concentraciones de los componentes que forman el ciclo son en tal medida más bajas, sin duda, que se puede prescindir de un cálculo general. En un caso particular, se puede en virtud de la calidad del granulado, poner valores adecuados para los coeficientes de adsorción y la volatilidad de los álcalis del ciclo, para determinar los valores de X_i .

Cuando se denomina el contenido de las combinaciones "i" del clinker con R_i y los componentes "i" expulsados del sistema E_i se aplican las relaciones generales:

$$R_i = (1 - \varepsilon_{1i}) \cdot C_i + (1 - \varepsilon_{2i}) \cdot X_i$$

$$E_i = \frac{X_i}{a_i} - X_i$$

Con ayuda de los datos anteriormente averiguados resultan para la concentración en el clinker, así como para lo expulsado de los precalentadores alimentados por harina, las fórmulas mostradas en la tabla 4.

Respecto al azufre en hornos LEPOL y DOPOL existe una diferencia básica de tal forma que del contenido total de azufre del gas bruto en hornos DOPOL, según Sprung, sólo son separados aproximadamente un 17 % con el polvo en el filtro, mientras los restantes 83 % permanecen, después de la depuración, en el gas limpio. En hornos LEPOL sin embargo se separa aprox. el 85 % del azufre del gas bruto con el polvo en el filtro, debido al mayor porcentaje de vapor de agua y menores temperaturas del gas, mientras sólo aprox. el 15 % permanece en el gas limpio.

7. Formación de fase líquida de las combinaciones del ciclo y fluidez de la harina cruda

TABLA 4

Fórmulas para el cálculo de la concentración de impurezas en el clínker y en el gas bruto de hornos DOPOL

$$\begin{aligned}
 R_{Na_2O} &= C_{Na_2O} (1 + 0,30 Br_{Na_2O}^* - 0,70 \epsilon_{Na_2O}) \\
 R_{K_2O} &= C_{K_2O} (1 + 0,64 Br_{K_2O}^* - 0,36 \epsilon_{K_2O}) \\
 R_{SO_3} &= C_{SO_3} (1 + 0,56 Br_{SO_3}^* - 0,44 \epsilon_{SO_3}) \\
 R_{Cl} &= C_{Cl} (1 - \epsilon_{Cl}) \\
 \\
 E_{Na_2O} &= 0,70 \cdot C_{Na_2O} (\epsilon_{Na_2O} + Br_{Na_2O}^*) \\
 E_{K_2O} &= 0,38 \cdot C_{K_2O} (\epsilon_{K_2O} + Br_{K_2O}^*) \\
 E_{SO_3} &= 0,55 \cdot C_{SO_3} (\epsilon_{SO_3} + Br_{SO_3}^*) \\
 E_{Cl} &= 0,96 \cdot C_{Cl} (\epsilon_{Cl} + Br_{Cl}^*)
 \end{aligned}$$

Los fenómenos del ciclo en hornos con precalentador alimentados con harina, pueden ser peligrosos cuando la concentración de los componentes que forman el ciclo es demasiado alta en la zona de altas temperaturas del precalentador. Como la mayoría de las combinaciones que forman el ciclo están en parte o totalmente líquidas en la zona de temperaturas de 800° a 1.000°C, un aumento del contenido de las mismas perjudica el comportamiento de fluidez de la harina en la salida del precalentador.

Para aclarar en principio este efecto en un ensayo modelo, se estudiaba el comportamiento en el vaciado de la harina cruda con distinto contenido de agua, en temperatura

normal de un recipiente cónico, con las demás condiciones definidas. Numerosas harinas crudas presentaban la curva mostrada en la figura 6 que en principio es igual para todas. Aumentando la humedad empeora la fluidez de la harina hasta un máximo y a partir de este punto mejora de nuevo.

La fluidez empeorada de la harina cruda puede conducir a obstrucciones en los escalones de separación del sistema precalentador e interrumpir así el funcionamiento de este sistema. El punto de fusión de la fase adsorbida así como la cantidad de ésta juegan en este sentido un papel muy importante, para el cual los fenómenos del ciclo deben ser decisivos.

Para las influencias a estudiar aquí —ante todo las del azufre— interesa el comportamiento de fusión en el sistema de los tres componentes Na_2SO_4 , K_2SO_4 y $CaSO_4$. En la figura 7 se muestran las zonas de temperaturas para la fusión completa (según Bellanca). Con una temperatura de 800° a 830°C de la harina en la salida del sistema precalentador, se debe contar con la aparición de fase líquida, cuando la fase adsorbida está compuesta según la zona central del sistema de 3 componentes.

Debe suponerse que tiene importancia para la fluidez de la harina cruda, esencialmente la composición de la fase adsorbida y no la de la mezcla de la fase adsorbida y de la que se encuentra en la harina cruda.

La figura 8 muestra un ejemplo de como repercute el contenido creciente de azufre del combustible en la cantidad de la fase adsorbida y la temperatura de fusión de ésta. Mientras la cantidad de la fase líquida aumenta en forma lineal con el contenido creciente de azufre, el punto de fusión de la fase adsorbida decrece al principio lentamente, desde 900°C, para bajar después más rápido hasta 780°C. Como la harina cruda que sale del precalentador tiene aproximadamente de 800° a 820°C, con aprox. 2,8 % de contenido de azufre del combustible, se debe calcular en el ejemplo con aprox. 5,9 % de fase completamente líquida en la harina cruda referida al clínker.

Con las fórmulas y números presentados se dejan estimar también otras influencias en la cantidad de fase líquida y su punto de fusión. Así influye, por ejemplo, la relación de los óxidos alcalinos en la harina cruda y su volatilidad, así como el contenido de azufre y su volatilidad en la fase adsorbida. La cantidad de la fase líquida aumenta, además, a causa del cloro en la harina cruda, así como por el CaO formado en el precalentado. Los cloruros alcalinos son absorbidos como el CaO por la fase líquida formada por Na_2SO_4 , K_2SO_4 y CaSO_4 .



Fig. 6.—Fluidez de harina cruda en función del contenido de humedad (ensayo modelo).

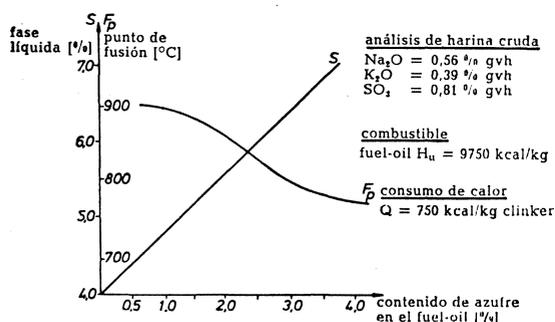


Fig. 8.—Cantidad y punto de fusión de la fase adsorbida en la entrada de los gases al precalentador en función del contenido de S en el combustible.

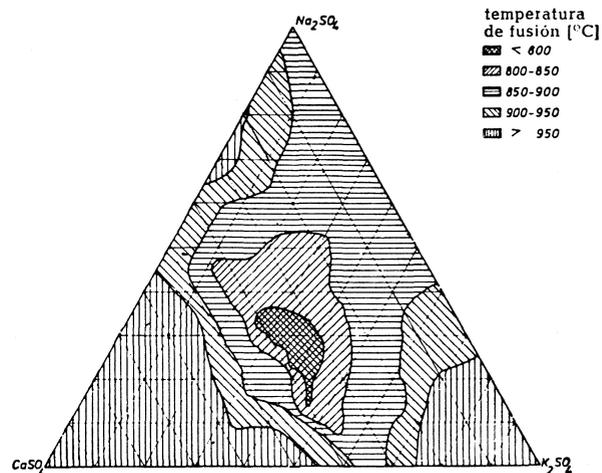


Fig. 7.—Zona de fusión en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

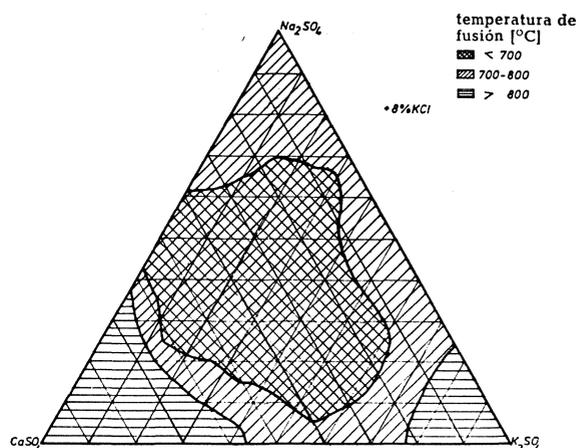


Fig. 9.—Zona de fusión en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

La figura 9 muestra en qué proporción cambian los puntos de fusión de la fase adsorbida a causa de la influencia de los cloruros alcalinos. En ella se indican las zonas de fusión para mezclas de los sulfatos con una adición de cloruro potásico de un 8 % respectivamente.

RESUMEN

En ensayos de laboratorio se examinó la reacción entre SO_2 y la harina cruda en función de la temperatura. Los grados de adsorción de las combinaciones de álcalis, azufre y cloro en los ciclos se determinaron por medio de resultados de medición de varios hornos LEPOL y DOPOL. Mediante la volatilidad de harina cruda, determinada en ensayos a escala reducida, se calcula la volatilidad de las combinaciones en el ciclo para hornos DOPOL y se establecen fórmulas para el contenido de azufre, álcalis y cloro en el clínker, así como en el gas bruto y polvo.

Se muestra la influencia de enriquecimientos de álcalis, cloro y azufre en ciclos sobre la fluidez de la harina cruda por medio de ensayos modelos con harina cruda humedecida. Se representan las temperaturas de fusión para el sistema de las tres sustancias, sulfato sódico, sulfato potásico y sulfato cálcico y se calcula en un ejemplo la influencia del contenido creciente de azufre en el combustible sobre la temperatura de fusión y la cantidad de la fase adsorbida.

Por medio de los valores es posible determinar, además del cálculo de ciclos de álcalis y cloro, también el ciclo de azufre y estudiar la influencia en la seguridad del funcionamiento del precalentador así como el contenido de SO_3 en el clínker y el contenido de SO_2 en el gas bruto y polvo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SCHOLZE, H. und HILDEBRANDT, U.: Carbonat- und sulfathaltigé Verbindungen bei der Zementherstellung. Zement-Kalk-Gips 23 (1970), 573.
- (2) VOGEL, E.: Untersuchungen über die Ascheaufnahme des Klinkers im Lepolofen. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle/Wittenberg, 1959.
- (3) GOES, C.: Über das Verhalten der Alkalien beim Zementbrennen. Dissertation Bergakademie Clausthal, 1959.
- (4) WEBER, P.: Wärmeübergang im Drehofen unter Berücksichtigung der Kreislaufvorgänge. Zement-Kalk-Gips, Sonderausgabe Nr. 9, 1961.
- (5) SPRUNG, S.: Das Verhalten des Schwefels beim Brennen von Zementklinker. Schriftenreihe der Zementindustrie, Heft 31, 1964.
- (6) WEBER, P.: Alkaliprobleme und Beseitigung bei wämesparenden Trockenöfen. Zement-Kalk-Gips 17 (1964), 335.
- (7) BELLANCA, A.: Periodica di Mineralogica 13, 1942.