**VII SIMPOSIO INTERNACIONAL DE QUÍMICA**.

**Evaluación del ciclo de alcalis y azufre en hornos de clinker**

**Evaluation of the alcalis and sulfur cycle in clinker kilns**

Javier Alejandro Feijoó Caraballo¹, José A. Fabelo Falcón², Iván L. Rodríguez Rico³.

1-Departamento de la Gerencia de Planta. Fábrica de Cementos Cienfuegos, Cuba, javier.feijo@cementoscfg.cu.

2-Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Cuba, fabelo@uclv.edu.cu.

3-Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas, Cuba, ivánl@uclv.edu.cu.

**Resumen**

En el presente trabajo se realizó un análisis de la formación de costras o anillos en hornos de clinker de fábricas de cementos de Cuba y de Argentina debido a que estas formaciones son unos de los problemas más graves presentan las áreas de horno, que traen consigo paradas innecesarias de las entidades.

Con el empleo de modelos fenomenológicos se determinaron parámetros generales, así como varios tiempos de residencia de los hornos según correspondiera. Además se realizaron varios balances de forma general y específicamente en varios escenarios con el software Matlab en función de los diferentes compuestos que entran al horno o que se forman dentro del mismo, tomando el azufre y el sodio como principales sustancias de estudio, con el fin, de determinar varios aspectos de las mismas, como son: su influencia en la formación de los anillos, las cantidades presente en el sistema, sus principales reacciones, su comportamiento en contextos normales de operación y en condiciones de inestabilidad, así como las posibles soluciones para su mitigación y control en los hornos. Los cálculos evidenciaron que se debe manejar el azufre y el sodio cerca de los parámetros establecidos por las entidades para una buena operación de los hornos evitando así las paradas innecesarias por formación de anillos.

***Abstract:*** *In the present work an analysis was made of the formation of crusts or rings in clinker kilns of cement factories in Cuba and Argentina because these formations are one of the most serious problems presented by the kiln areas, which bring with them stops unnecessary of the entities.
With the use of phenomenological models, general parameters were determined, as well as several residence times of the ovens, as appropriate. In addition, several balances were made in a general way and specifically in several scenarios with the Matlab software in function of the different compounds that enter the furnace or that are formed within it, taking sulfur and sodium as main substances of study, in order , to determine several aspects of them, such as: their influence on the formation of the rings, the quantities present in the system, their main reactions, their behavior in normal operating contexts and in conditions of instability, as well as possible solutions for its mitigation and control in kilns.
The calculations showed that sulfur and sodium should be managed close to the parameters established by the entities for a good operation of the ovens, thus avoiding unnecessary stops due to ring formation.*

**Palabras Clave:** Anillo; Azufre; Horno; Matlab; Reacciones.

***Keywords:*** *Ring; Sulfur; Kiln; Matlab; Reactions*

**1. Introducción**

En las fábricas de cementos se presentan paradas innecesarias debido a problemas en el horno. Uno de los principales problemas es la formación de anillos dentro del equipo, fundamentalmente de azufre, álcalis o clinker, los cuales influyen directamente en la operación del horno y en los parámetros de calidad del producto final de esta etapa.

Las materias primas aportan diferentes compuestos como el óxido de calcio, de sílice, de hierro y demás compuestos minoritarios, Moreira (2011). Todos estos elementos conforman la harina la cual entra al horno una vez preparada, dentro del equipo se producen varias reacciones químicas que dan paso a la formación de los principales componentes mineralógicos del clinker (producto final que se obtiene de la cocción de la harina), (Canales y col., 2004) sin embargo ocurren otras reacciones que dan paso a compuestos que pueden o no salir conjuntamente con el clinker formando parte del mismo en menores por cientos. Dentro de los óxidos que intervienen en estas reacciones se encuentran el de sodio y el de potasio (álcalis), los cuales tienen una alta selectividad para reaccionar con el azufre (SO3) que también está dentro del sistema, en ocasiones las materias primas carecen de álcalis y son ricas en trióxido de azufre, o viceversa.

Por lo que se traza como principal objetivo,evaluar el proceso de formación de anillos en hornos de clinker.

**Problema Científico**

La variación de los contenidos de óxidos en las materias primas destinadas a la producción de clínker provoca afectaciones operacionales en los hornos de las fábricas de cementos. Como consecuencia, se producen paradas tecnológicas que afectan la operación del horno y la producción de clínker.

**Objetivos**

* Diagnosticar los hornos de producción de clínker.
* Evaluar los factores que influyen en la formación de anillos en los hornos.
* Modelar el comportamiento de los hornos.
* Simular el comportamiento de los hornos.

**2. Metodología**

Para el desarrollo de los balances se tuvieron en cuenta los siguientes aspectos.

* Se tomó como referencia dos fábricas de cemento: Una industria de Cuba de proceso seco y una entidad de Argentina de proceso húmedo, con el objetivo de validar el modelo planteado para la realización de los balances bajo condiciones diferentes.
* Los balances se enfocaron principalmente en el Trióxido de Azufre y el Óxido de Sodio.

**2.1 Selección del modelo**

El horno rotatorio responde al modelo de un reactor continuo de flujo en pistón. La principal característica de este tipo de reactor es el cambio de la conversión según la posición de los reactantes dentro del equipo.

Por lo tanto, el modelo de funcionamiento que se seleccionó fue el de mezclas de partículas de tamaños diferentes, pero constantes, flujo en pistón de sólidos y gas de composición uniforme, Levenspiel (1987).

Se seleccionó este modelo por ser un reactor heterogéneo, con reacciones sólido-sólido y sólido-fluido y existe además alimentación de sólidos de diferentes tamaños. Basado en el modelo del núcleo sin reaccionar.

**2.2 Balances del modelo en estudio.**

Para el estudio de los procesos de formación de anillos en el horno, se tomó un modelo del mismo y se efectuaron los balances, en vista de realizar la evaluación de los escenarios planteados.

**Horno en Cuba**

* Primer escenario: El horno trabajando en condiciones de alto azufre (0.63%) y bajo valor de óxido de sodio (0.15%) (escenario crítico de operación, formación de anillos de azufre).
* Segundo escenario: El horno trabajando con una adición del aditivo inhibidor de azufre en las condiciones de alto azufre.



Figura. 2.1 Esquema del modelo de las reacciones del horno de Cuba (elaboración propia).

**Horno en Argentina**

* Tercer escenario: El horno trabajando en condiciones de alto sodio (0.60 %) y altos valores de azufre (0.97%) (escenario crítico de operación, formación de anillos de álcalis).
* Cuarto escenario: El horno trabajando con por cientos mayores de azufre en las condiciones del tercer escenario.

Además se determinaron parámetros comunes para los escenarios, como el movimiento de sólidos y los tiempos de residencia asimismo los cálculos en cada uno de ellos fueron resueltos mediante el software Matlab.



Figura. 2.2 Esquema del modelo de las reacciones del horno de Argentina (elaboración propia).

**3. Resultados y discusión**

La tabla 3.1 muestra los resultados del número de Froude correspondiente para cada horno.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Numero de Froude** | **Valor** | **Tipo de Movimiento** |
| Fr horno de Cuba | 0.033 | Rodante |
| Fr horno de Argentina | 0.0037 | Rodante |

Tabla. 3.1 Numero de Froude y tipo de movimiento del material sólido.

**3.1 Resultados de la evaluación Horno de Cuba.**

**3.1.1 Primer escenario**

Una vez definidas las ecuaciones a utilizar para calcular el tiempo de residencia (Tt), el perfil de profundidad (As) y el caudal del material sólido (qs) se procede a realizar los cálculos en el software Matlab, obteniendo los resultados que se muestran a continuación.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Ecuación** | **Datos** | **Incógnita** | **Resultado** |
| $$Tr\_{2}=\frac{1,77\*L\*√θ}{βD\_{Hi}w}\*\frac{\frac{D\_{Hi1}}{D\_{Hi}o}-(0,8-0,3\*\frac{L}{D\_{Hi}})}{0,3\*\frac{L}{DHi}+0,195}$$ | DHi1= 11,48 piesDHio= 8,85 piesL= 141 pies |  Tr2 |  17 min |
| $$\frac{dr\_{o}}{dx}=\frac{3qsin⁡(θ)}{4πw(R\_{Hi}^{2}-R\_{o}²)^{3/2}cos⁡(θ)}-\frac{β}{\cos(\left(θ\right))}$$ | β = 2,5 gradosθ = 36 grados | $$ψ$$ |  10,94 grados |
| $$dAs=2R\_{Hi}sin^{-1 }\left(\frac{\left(R\_{Hi}^{2}-Ro^{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{R\_{Hi}}\right)dR\_{Hi}$$ | RHi= 1,75 mRo= 1,35 m | As |  0,40 m2 |
| $$qs=\frac{4πw}{3}\left(\frac{β+ψ\cos(\left(θ\right))}{\sin(\left(θ\right))}\right)(R\_{Hi}^{2}-R\_{o}²)^{3/2}$$ | RHi= 1,75 mRo= 1,35 m | qs |  405.67 m3/h |
| $Tr\_{3}= \frac{L\*As}{qs}$  | L= 88.56 pies | Tr3 |  17 min |
| Tt=Tr2+Tr3 | Tr2=17 minTr3=17 min | Tt |  34 min |

Tabla. 3.2 Resultados de los parámetros del horno de Cuba

Con estos resultados se corrobora lo planteado por Saeman, W. C. (1951) y D. Sullivan, J, (1927), el tiempo de residencia se verá más afectado si la restricción está próxima a la salida del horno, como se puede apreciar cuando se compara el tiempo de residencia que tiene el equipo por diseño (30 min) con el del primer escenario (34 min) se observa un incremento de tan solo 4 min.

Posteriormente se procede a resolver en el Matlab los balances del ciclo de azufre del primer escenario.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Distribución del SO3 en el sistema** | **Valores** | **Unidad** |
| SO3 de entrada al sistema | 31,14 | kmol |
| SO3 evacuado en el clinker | 23,68 | kmol |
| SO3 evacuado por chimenea | 0,20 | kmol |
| SO3 dispuestos para otras reacciones | 3.258 | kmol |
| SO3 restante o retenido | 4,00 | kmol |

Tabla 3.3 Resultados de los balances para el primer escenario

El valor obtenido de SO3 restante o retenido, indica que el sistema está reteniendo azufre, como se puede observar la retención obtenida (tomando los datos de la Tabla 3.5 sobre la base de una hora) resultó ser de 4,00 kmol siendo esto 320 kilogramos. En 24 horas serían aproximadamente 7,68 toneladas, que es un valor de peligroso para la operación del horno.

**3.1.2 Segundo escenario**

La utilización de aditivos inhibidores de azufre ha demostrado viabilidad en cuanto al tratamiento de altos por ciento de este compuesto en el horno. Estos aditivos se introducen al proceso mezclado con el petcoke a razón de un litro por tonelada de combustible.

El tiempo de residencia para este espacio es igual a 34 min, correspondiente al valor del primer escenario, ya que la solución parte de él con las mismas condiciones y demás parámetros iguales.

Los aditivos inhibidores van actuar sobre las sustancias catalizadoras de la reacción de formación de SO3 dejando balanceadas las cantidades de azufre con otras sustancias (principalmente los álcalis) para que sean estos los encargados de terminar de evacuar este elemento del horno.

Una vez realizados los cálculos en el software Matlab se llegó a los resultados que se muestran a continuación.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Distribución del SO3 en el sistema** | **Valores** | **Unidad** |
| SO3 de entrada al sistema | 31,14 | kmol |
| SO3 evacuado en el clinker | 17,91 | kmol |
| SO3 evacuado por chimenea | 0,16 | kmol |
| SO3 dispuestos para otras reacciones | 3,258 | kmol |
| SO3 inhibido por la acción del Aditek | 9.8 | kmol |
| SO3 restante o retenido | 0,00 | kmol |

Tabla 3.4 Resultados de los balances para el segundo escenario.

Como se puede constatar no existe SO3 restante o retenido, debido en gran parte a la acción del aditivo inhibidor. El azufre captado por el aditivo se evacúa del sistema principalmente en el clínker y una pequeña parte por la chimenea.

**3.2 Resultados de la evaluación Horno de Argentina.**

**3.2.1 Tercer escenario**

El proceso de producción de clínker de la fábrica de cementos de Argentina se realiza mediante la vía húmeda en un horno de 90 metros de largo, el mismo se divide en varias zonas donde el diámetro del equipo varía.

El tiempo de residencia (Tr) para la sección que contiene las zonas de traspaso y sinterización fue calculado por la ecuación propuesta por Saeman W. C (1951).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Ecuación** | **Datos** | **Incógnita** | **Resultado** |
| $$dAs=2R\_{Hi}sin^{-1 }\left(\frac{\left(R\_{Hi}^{2}-Ro^{2}\right)^{\frac{1}{2}}}{R\_{Hi}}\right)dR\_{Hi}$$ | RHi= 1,3 mRo= 1,05 m | As |  0,26 m2 |
| $$qs=\frac{4πw}{3}\left(\frac{β+ψ\cos(\left(θ\right))}{\sin(\left(θ\right))}\right)(R\_{Hi}^{2}-R\_{o}²)^{3/2}$$ | Ψ=0 | qs |  0.31 m3/min |
| $$Tr= \frac{L\*As}{qs}$$ | L= 32 m | Tr |  27 min |

Tabla 3.5 Resultados de los parámetros del horno de Argentina.

Como se puede observar el tiempo de residencia de estas zonas del horno es de 27 min, el cual coincide con lo planteado por D. Sullivan, J. (1927) para un horno que tenga las características anteriormente planteadas, el valor del tiempo de residencia será tomado como referencia para los demás cálculos.

Posteriormente se procede a resolver en el Matlab los balances del ciclo de azufre del tercer escenario.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Distribución del SO3 en el sistema** | **Valores** | **Unidad** |
| SO3 de entrada al sistema | 2,33 | kmol |
| SO3 evacuado en el clínker | 2,18 | kmol |
| SO3 evacuado por chimenea | 0,06 | kmol |
| SO3 dispuestos para otras reacciones | 0,13 | kmol |
| SO3 restante o retenido | 0,00 | kmol |

Tabla 3.6 Resultados de los balances en función del azufre.

Como se puede apreciar a estas condiciones no existe SO3 restante o retenido en el sistema que es uno de los principales compuestos formador de anillos en hornos de clínker.

Sin embargo, al realizar un análisis de los álcalis (en este caso el sodio) se obtienen los siguientes resultados.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Distribución del Na2O en el sistema** | **Valores** | **Unidad** |
| Na2O de entrada al sistema | 3,02 | kmol |
| Na2O evacuado en el clínker | 2,24 | kmol |
| Na2O dispuestos para otras reacciones | 0,13 | kmol |
| Na2O restante o retenido | 0,66 | kmol |

Tabla 3.7 Resultados de los balances en función del Sodio.

El valor obtenido de Na2O restante o retenido, indica que el sistema presenta problemas de evacuación de álcalis, como se puede observar la retención obtenida (tomando los datos de la Tabla 3.14 sobre la base de una hora) resultó ser de 0.66 kmol siendo esto 79.03 kilogramos. Para 24 horas serían aproximadamente 1,90 toneladas, que es un valor de peligro ya que con esta retención de Na2O en el sistema si no se toman medidas para contrarrestar o aminorar estas condiciones el anillo formado puede afectar la operación del horno.

**3.2.2 Cuarto escenario**

El tiempo de residencia para este espacio es igual a 27 min, correspondiente al valor del tercer escenario, ya que la solución parte de él con las mismas condiciones y demás parámetros iguales.

Como se observa anteriormente existe un desbalance entre el azufre y los álcalis del sistema, por lo que se hace necesario hallar el porciento de SO3 óptimo para lograr la evacuación del sodio retenido en el horno, con este fin se toma como punto de partida un porciento de azufre mayor en las materias primas de 1.29 % y se procede a realizar los balances de masa en el software Matlab obteniendo los resultados que se muestran a continuación.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Distribución del Na2O en el sistema** | **Valores** | **Unidad** |
| Na2O de entrada al sistema | 3,02 | kmol |
| Na2O evacuado en el clínker | 2,94 | kmol |
| Na2O dispuestos para otras reacciones | 0,13 | kmol |
| Na2O restante o retenido | 0,00 | kmol |

Tabla 3.8 Resultados de los balances para el cuarto escenario.

Como se puede comprobar no existe Na2O restante o retenido, debido en gran parte a la acción del incremento del azufre al sistema, el cual fue de un 0.32 %. Para lograr el incremento de azufre en las materias primas es necesario realizar un estudio profundo de las canteras y posteriormente evaluar la adición de otra materia prima realizando para esto el cálculo de mezcla correspondiente.

**4. Conclusiones**

1. El diagnóstico realizado en el proceso de producción de clínker de la fábrica de cementos de Cuba, evidenció que existe retención de azufre en el horno lo que provoca la formación de anillos, y en el caso de la fábrica de Argentina se demostró que los anillos se deben a la retención de sodio en el sistema, ambos traen consigo interrupciones del proceso productivo.
2. Con los modelos fenomenológicos desarrollados para caracterizar y evaluar la dinámica de los fluidos dentro de los hornos de clínker, se determinó que el movimiento de los sólidos es de tipo rodante, lo que coincide con los modelos propuestos en la literatura para un equipo de este tipo.
3. Empleando una programación en Matlab se simuló el ciclo de álcalis-azufre en los hornos, que permitió identificar y evaluar los principales componentes de este ciclo.
4. Los resultados obtenidos de la modelación y simulación en el software Matlab demostró que es factible la evaluación del ciclo álcalis-azufre a través de los balances de las reacciones químicas en los esquemas planteados.

**5. Referencias bibliográficas**

1. Canales, C., Guía de mejores técnicas disponibles en España de fabricación de cemento., Editorial Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Medio Ambiente, Cataluña., España., 2004, pp. 25-46
2. D. Sullivan, J. (1927) Passage of solid particles through rotary cylindrical kilns. Washington, United States.
3. Fernandez, Y., Obtención del límite de SO3 en la mezcla de materias primas para determinar el uso del Adi3tek en el proceso de fabricación de clinker, Tesis presentada en opción al Grado Científico de Graduado de Nivel Superior en la especialidad de Ingeniería Química en la Universidad de Cienfuegos, Cuba, 2015, pp. 16-18.
4. Levenspiel, O., Ingeniería de las reacciones químicas., Editorial Reverté, S.A., Barcelona, España., 1987, pp. 393-405.
5. Liu, X. Y., & Specht, E. (2006) Mean residence time and hold-up of solids in rotary kilns. China, Chemical Engineering Science.
6. Moreira, Q., Capacitación sobre química del cemento., Publicación especial, Guabairo, Cementos Cienfuegos., Cuba., 2011, pp.2-8.
7. McCabe, W., Harriot, P., Operaciones Unitarias en Ingeniería Química., Editorial McGraw-Hill/interamericana, 1998, pp. 19-20.
8. Rodríguez, P., Análisis SO3 Yacimiento de caliza., Publicación especial, Guabairo, Cementos Cienfuegos., Cuba., 2014, pp. 1-5.
9. Sánchez, N., Influencia del proceso de fabricación y formación de anillos y bolas en los hornos rotatorios en la preparación del cemento portland., Coloquio de química del Cemento., Pacasmayo., Compañía Cementos Norte Pacasmayo S. A., Perú., 2006, pp. 59-63.
10. Santamaría, F. S., (1982), Influencia de los componentes minoritarios en la producción de cemento., Coloquio-Panel sobre, El futuro de los carbones españoles, León, España.
11. Saeman, W. C. (1951) Passage of solids through rotary kilns. Washington, United States.
12. Soria, S., Influencia de los componentes minoritarios en la producción de cemento., memorias de la Conferencia pronunciada en el Coloquio-Panel sobre, El futuro de los carbones españoles, celebrado en León los días 16, 17 y 18 de septiembre del 1982, pp. 67-79.
13. Swift, W.M., Decomposition of Calcium Sulfate: A Review of the Literature, Editorial Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois., United States of America, 1976, pp. 1-47.