

# TRATAMIENTO DE HUMOS EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

Martin Sindram<sup>(1)</sup>, Xavier Pettiau<sup>(2)</sup>, Olivier Barthe<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Rheinkalk GmbH, Wülfrath; Alemania

<sup>(2)</sup> Lhoist Coordination Centre, Limelette, Bélgica

<sup>(3)</sup> Balthazard & Cotte, Grenoble; Francia

## RESUMEN

*Se utilizan varios procesos de depuración de humos en la industria cerámica. En la mayoría de los casos se utilizan sistemas de sorción por vía seca, debido a los bajos costes de inversión y de mantenimiento y unas altas prestaciones en el funcionamiento. Estos procesos trabajan con materiales sorbentes basados en la cal.*

*En la industria cerámica las emisiones de fluoruros (HF), óxidos de azufre (SO<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>) y cloruro de hidrógeno (HCl) deben ser eliminadas. Los procesos más importantes son el filtro de lecho fijo y la sorción por vía seca con filtros de tela. En este trabajo, se presentan los procesos, los sorbentes y el rendimiento de las plantas existentes.*

## 1. PROCESOS

Los procesos de tratamiento de humos (FGT) se pueden clasificar básicamente en tres categorías:

1. Procesos de depuración de humos por vía húmeda,
2. Procesos de depuración de humos en semiseco,
3. Procesos de depuración de humos en seco.

Los procesos de FGT por vía húmeda se utilizan sobre todo en las centrales eléctricas para la desulfurización de los humos (FGD). Existen pequeñas unidades para las aplicaciones industriales, pero debido a la alta inversión y a los costes de mantenimiento, hay pocos ejemplos y no se han establecido en la industria cerámica. En los procesos semisecos, se introduce una suspensión de cal en la corriente de los humos, de modo que el humo se enfría por la evaporación del agua hasta una temperatura de 130–180 °C. Los productos de la reacción se separan en forma de polvo seco con un filtro corriente abajo. En el caso de los procesos secos, se inyecta el sorbente en forma de polvo en los humos (procedimiento del filtro de tela) o se lleva el gas a través de un lecho fijo de sorbente (proceso de filtro de lecho empaquetado – PBF) a unas temperaturas de 120–240°C. Los procesos secos se han convertido en la norma en la depuración moderna de los humos en los procesos industriales, puesto que ofrecen ventajas decisivas al usuario. Además del cumplimiento seguro con los valores límite obligatorios y una alta flexibilidad, suponen inversiones y costes de funcionamiento inferiores, y unos costes laborales más bajos, así como un concepto sencillo y un diseño de ahorro de espacio. Los productos de la reacción son secos.

En función de las materias primas y de los combustibles utilizados en la industria del ladrillo y de la cerámica, se liberan diferentes contaminantes. En las diferentes zonas de temperatura del horno túnel, se liberan fluoruros (HF), óxidos de azufre (SO<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>) y ácido clorhídrico (HCl), los cuales debe eliminarse mediante una instalación de FGT.

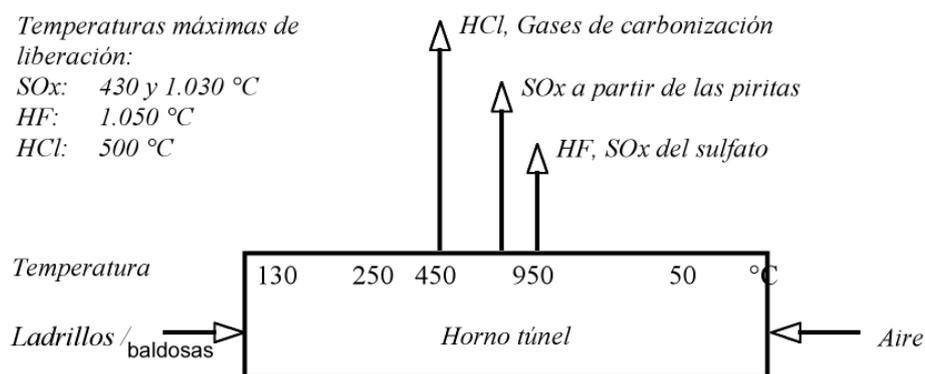


Figura. 1. Liberación de los contaminantes en el proceso cerámico.

En primer lugar, se liberan los gases de carbonización. Estos compuestos orgánicos se tratan en unidades térmicas. En este intervalo de temperatura también

se libera HCl, cuando los cloruros se encuentran en las materias primas o se aplican a estas. En segundo lugar, se liberan SO<sub>x</sub> a partir de las piritas (Fe<sub>2</sub>S) en la materia prima. Por último, los sulfatos y los fluoruros liberan SO<sub>x</sub> y HF. Las temperaturas máximas de liberación son 430 y 1.030 °C para SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>, 1.050 °C para HF y 500 °C para HCL<sup>[1]</sup>.

En algunos casos es posible influir en la liberación de SO<sub>x</sub> aumentando el contenido de calcio en las materias primas. Se suele mezclar la arcilla con piedra caliza molturada. Este método suprime únicamente la liberación de SO<sub>x</sub>. Posee un efecto muy reducido en los otros compuestos ácidos del gas sin tratar.

En la figura siguiente se presentan las temperaturas de aplicación para la reducción de los diferentes gases ácidos en los procesos de sorción por vía seca.

Para esto, se utilizan intervalos de temperatura altos (850 – 1000 °C), medios (300 – 450 °C) y bajos (80 – 220 °C). En concreto, para el tratamiento de los humos en la industria cerámica, el intervalo de temperatura alto se utiliza para la reducción directa de SO<sub>2</sub> y el intervalo de temperatura bajo se utiliza en procesos de sorción por vía seca. Los procesos secos han llegado tener mucho éxito en la depuración moderna de los humos, puesto que ofrecen ventajas decisivas al usuario.

El intervalo de temperatura medio ofrece unas condiciones de aplicación muy buenas para los hidratos, particularmente para aquellos destinados a eliminar SO<sub>2</sub>. Por ejemplo, en la industria del vidrio, en la depuración de los humos el uso de Sorbocal® A a 350 – 500 °C<sup>[2]</sup> es muy extendido. En el intervalo de temperatura alto, a aproximadamente. 850–1000 °C, se han desarrollado con éxito especialmente productos de alta superficie para la depuración de los humos (p. ej. Sorbocal® A o Sorbocal® SP).

En la producción de ladrillos y baldosas, la eliminación directa de SO<sub>2</sub> es posible, utilizando productos de piedra caliza (PL) en polvo, en la preparación de las materias primas (proceso de reducción primaria)<sup>[3]</sup>. Estos PL deben presentar, en concreto, una estructura definida de grano para evitar pérdidas de calidad del ladrillo y de la baldosa. En el comportamiento en la contracción, las propiedades de secado y el comportamiento en la sinterización influye esencialmente la distribución granulométrica<sup>4</sup>. El uso de la piedra caliza en polvo con > 97% CaCO<sub>3</sub> y una distribución granulométrica con un residuo de 1% sobre 45 μm reduce la concentración del óxido de azufre en el gas sin tratar y mejora considerablemente la calidad del ladrillo y de la baldosa. Este proceso se utiliza ya en la producción de tejas de arcilla en un número de casos.

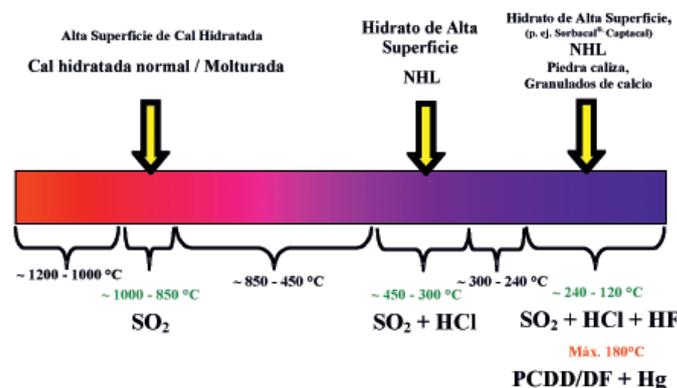


Figura. 2. Intervalo de aplicación de la temperatura de FGT con los productos basados en la cal

1. Sorbocal® es una marca del Grupo Lhoist. Sorbocal® SP, Sorbocal® A y Sorbocal® G son productos patentados, propiedad del Grupo Lhoist

Además de la temperatura, un número de otros factores también influyen en la eliminación de los gases contaminantes. Estos pueden resumirse bajo los conceptos: propiedades del gas (dadas), ingeniería de proceso (puede ser influida) y el adsorbente (puede ser influido). Aquí, en concreto, se debate la influencia del adsorbente para el uso de la piedra caliza, de los materiales granulados, de la cal hidratada normal y de las cales hidratadas de alta superficie en el proceso seco.

## 2. SORBENTES

El factor común en todos los procesos es el uso generalizado de productos a base de cal (piedra caliza molturada –  $\text{CaCO}_3$ , cal –  $\text{CaO}$ , cal hidratada –  $\text{Ca(OH)}_2$ ) para neutralizar los contaminantes formadores de ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HF}$ ). Los criterios para la aplicación de estos productos para la depuración de los gases, además de su pureza química (contenido de  $\text{CaO}$  y componentes secundarios) son los siguientes, para:

- La Piedra caliza y los Sorbentes granulados: superficie específica, porosidad.
- Las Cales hidratadas: distribución granulométrica, superficie específica, volumen de poro.

### 2.1. ESPECIFICIDADES DE LAS CALES HIDRATADAS

El Grupo Lhoist ha sido una fuerza impulsora desde mediados de los años ochenta en el desarrollo de productos para procesos semisecos y secos en concreto (Sorbacal<sup>®</sup> SP, Sorbacal<sup>®</sup> A, Sorbacal<sup>®</sup> G). El resultado de esta intensa investigación ha sido la primera cal hidratada con una alta superficie (cal de Alta Superficie Hidratada – HSH), a saber Sorbacal<sup>®</sup> A. Mientras que la cal hidratada tipo presenta generalmente una superficie específica de aproximadamente  $18 \text{ m}^2/\text{g}$  (según BET), la superficie específica de Sorbacal<sup>®</sup> A es aproximadamente  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ . De este modo, la superficie disponible para las reacciones gas-sólido en el proceso de sorción por vía seca es, en principio, más del doble. Además, el número de partículas y su fluidez aumentan de forma marcada, debido a la finura del producto ( $d_{50}$  de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$  comparado con  $6 \mu\text{m}$  para la cal hidratada comercial tipo). El desarrollo intenso para mejorar la cal hidratada tipo por el departamento de investigación de Lhoist condujo al producto Sorbacal<sup>®</sup> SP. Aquí, además de un aumento mayor de la superficie específica hasta aproximadamente  $45 \text{ m}^2/\text{g}$ , el volumen de poro, el cual es particularmente importante para la difícil eliminación de  $\text{SO}_2$ , se ha aumentado de forma decisiva. Mientras que la cal hidratada tipo posee un volumen de poro de aproximadamente  $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ , el valor correspondiente para Sorbacal<sup>®</sup> SP supera el  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  (adsorción por  $\text{N}_2$ ).

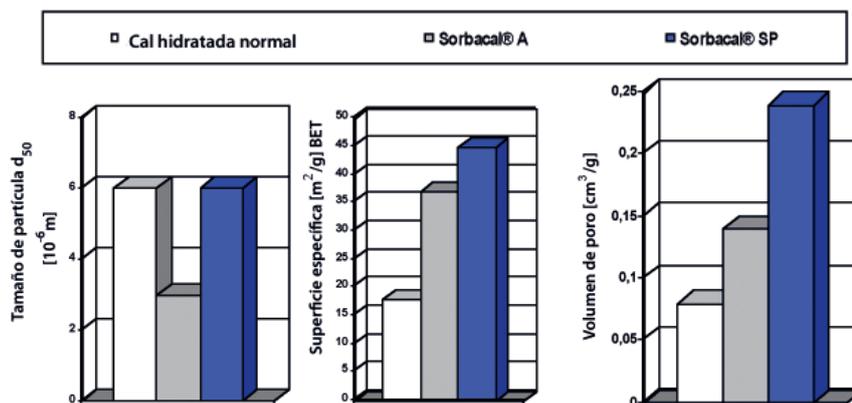


Figura 3. Comparación de las diferentes cales hidratadas

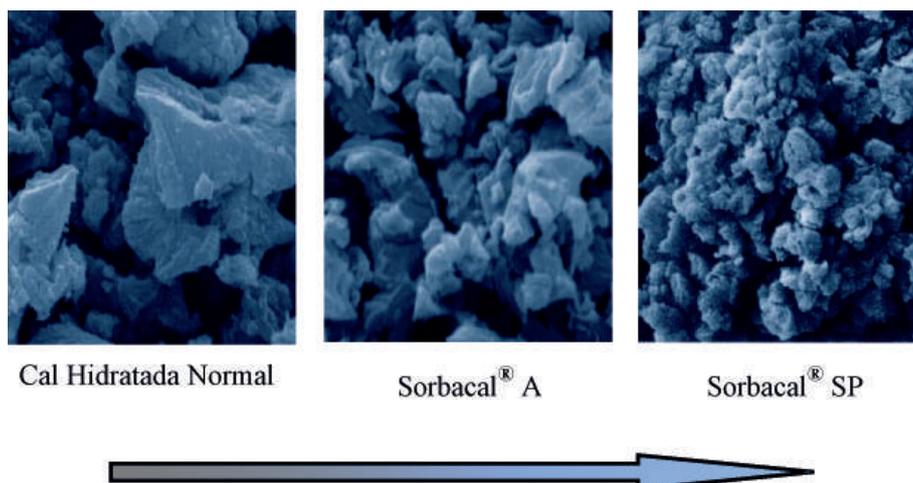


Figura. 4. Desarrollo de cales hidratadas

## 2.2. SORBENTE GRANULADO Y PIEDRA CALIZA

En los filtros de lecho empacutado (PBF), se utilizan piedra caliza molturada apropiada ( $\text{CaCO}_3$ ) o los sorbentes granulados. La piedra caliza es relativamente inerte en la reacción con los gases ácidos. Por lo tanto, los índices de reducción requeridos – particularmente si está presente  $\text{SO}_2$  además de HF, o también HCl, – a menudo no se pueden conseguir. Si se utilizan fragmentos de piedra caliza, se genera a menudo un consumo muy elevado en la operación. Con el uso de materiales granulados modificados para el proceso de PBF, el rendimiento del filtro convencional se ha aumentado hasta un nivel muy alto.

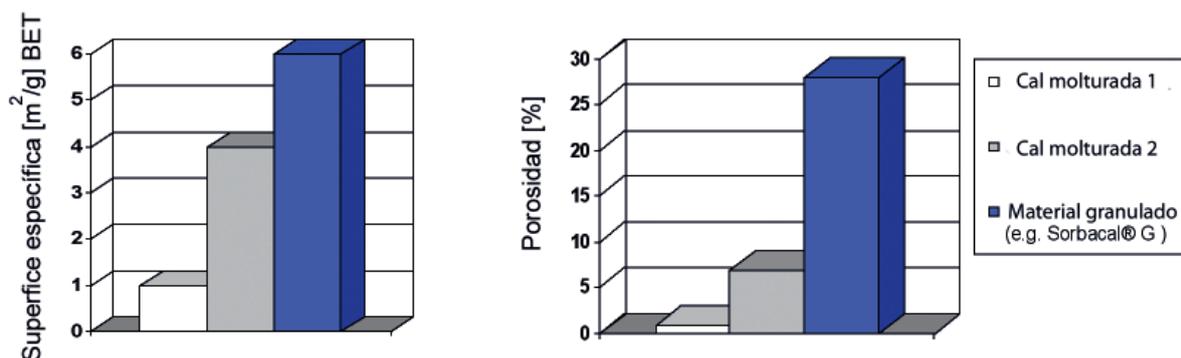


Figura. 5. Superficie específica y porosidad de la piedra caliza molturada y del sorbente granulado

Materiales granulados con aproximadamente  $6 \text{ m}^2/\text{g}$  presentan una superficie específica 2-5 veces superior a la piedra caliza molturada y con 28%, una porosidad 5-20 veces superior. El factor más importante para el rendimiento superior es la porosidad. La porosidad permite al sorbente reaccionar con los compuestos ácidos del gas y el sorbente no se puede recubrir con una capa de productos de reacción como el yeso o el fluoruro cálcico. Únicamente unos pocos yacimientos de piedra caliza molturada proporcionan las calidades suficientes para permitir se uso en filtros de lecho empacutado.

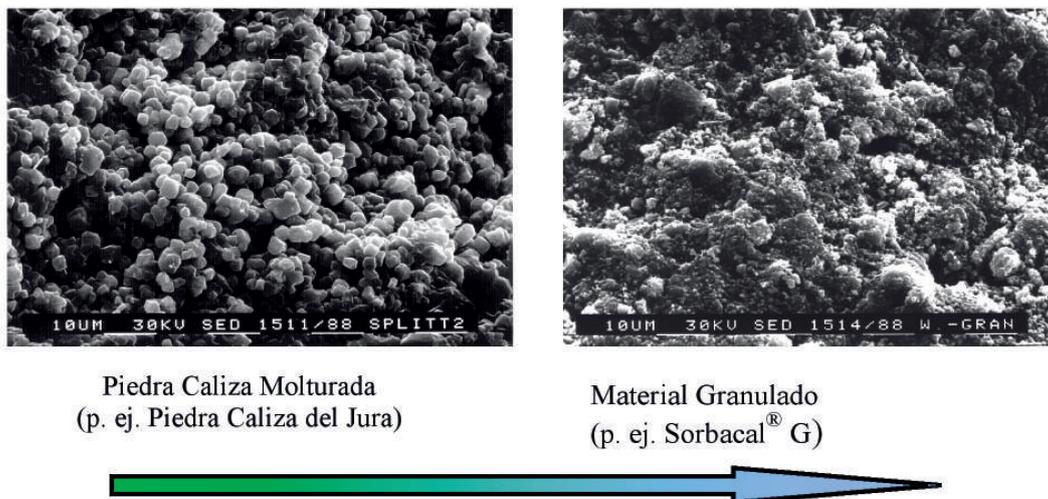


Figura 6. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de la piedra caliza molturada y del sorbente granulado

### 2.3. ¿LA CAL HIDRATADA SECA Y/O LA PIEDRA CALIZA SECA?

El uso de productos que se personalizan de forma óptima para el proceso proporciona unas ventajas concretas para el operador de los procesos secos. Por lo tanto, se utiliza generalmente la cal de HSH, ya que:

- Minimiza el consumo de los materiales de funcionamiento.
- Permite el cumplimiento seguro de los valores límite obligatorios.
- ¡Reduce la cantidad de residuos remanentes (requisito para minimizar el residuo remanente!).

En el intervalo de temperatura bajo, los productos de la cal de HSH o los sorbentes granulados para el PBF se utilizan con éxito en muchos casos. Se comentan los resultados y la experiencia del funcionamiento sobre la base de unos ejemplos prácticos del campo de la industria cerámica.

## 3. EJEMPLOS DE SORCIÓN POR VÍA SECA EN LA INDUSTRIA CERÁMICA

El proceso de sorción por vía seca en la industria cerámica se ha implantado sobre todo para la reducción de los compuestos ácidos gaseosos. Concretamente, los sistemas de filtro de lecho empaquetado y de filtro de tela están funcionando con éxito. La fuerza impulsora ha sido la normativa nacional (p. ej. en Alemania la normativa TA-Luft 2002), traslada de la legislación europea (p. ej. 1999/30/EU), la cual, por otra parte, también afecta a otros campos industriales. Los límites de emisión resultantes de la legislación tendrán que cumplirse al más tarde en el año 2010.

Contaminante		Límite p. ej. B, D, F, NL	Comentario
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	350 - 500	1999/30/EU
HCl	mg/m <sup>3</sup>	< 30	
HF	mg/m <sup>3</sup>	< 3-5	
Dioxinas	ngTE/m <sup>3</sup>	< 0,1 - 0,4	
Metales pesados p. ej. Hg	mg/m <sup>3</sup>	< 0,05	
el año en que debe cumplirse		2005 - 2010	Plantas Existentes Conversión individual en ley nacional

Tabla 1. Legislación y normativa de los estados miembros del EU

Esta Normativa se ha convertido en Ley nacional en la mayoría de los países de la UE. La liberación de los contaminantes no puede evitarse en el proceso cerámico. La Normativa sobre la Calidad del Aire de la UE, 1999/30/CE, deberá implantarse en todos los estados miembros de la UE.

### 3.1. SORCIÓN POR VÍA SECA CON LOS FILTROS DE LECHO EMPAQUETADO

Esta técnica se aplica principalmente en el tratamiento de los humos de la industria cerámica. La tecnología de PBF ha demostrado su eficacia y constituye un proceso barato y perfectamente adoptado a la industria cerámica. En muchos casos, si solamente se debe eliminar HF, y los SO<sub>x</sub> / HCl se encuentran únicamente en bajas concentraciones, se pueden utilizar estos filtros con piedra caliza.

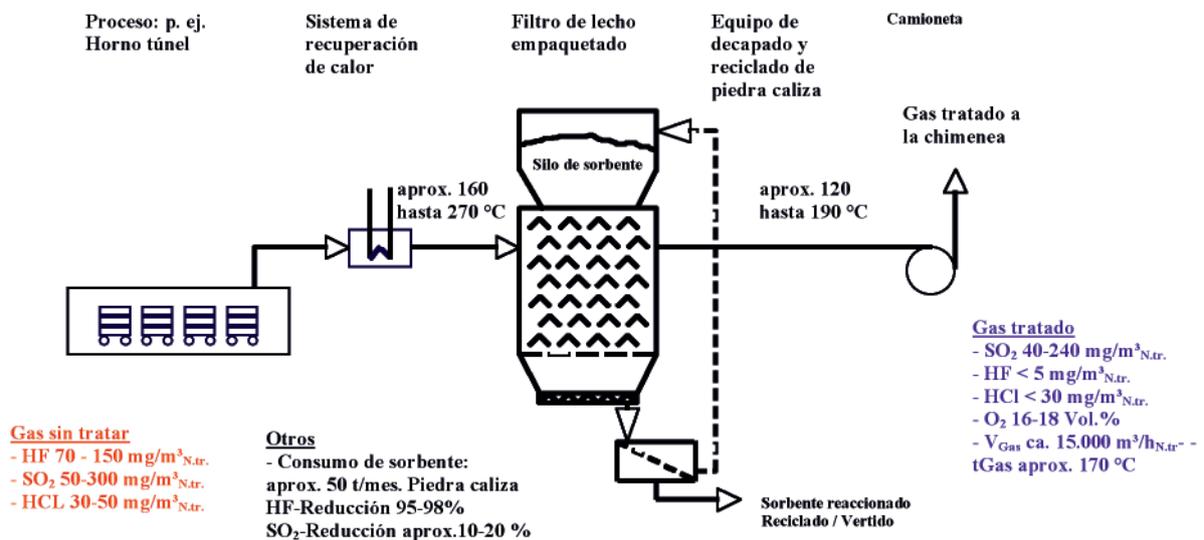


Figura 7. Filtro de lecho empacado convencional con la piedra caliza molturada

El grado de utilización de la piedra caliza y su capacidad de reducción puede aumentarse al decapar la piedra caliza reaccionada. Estos sistemas alcanzan su límite cuando los SO<sub>x</sub> aumentan por encima de una concentración de aprox. 300 mg/Nm<sup>3</sup> seco o si, además de SO<sub>x</sub>, también se debe eliminar HCl<sup>[5]</sup>.

La capacidad de eliminación y el índice de aprovechamiento del sorbente aumentan cuando se utilizan materiales granulados de alta porosidad.

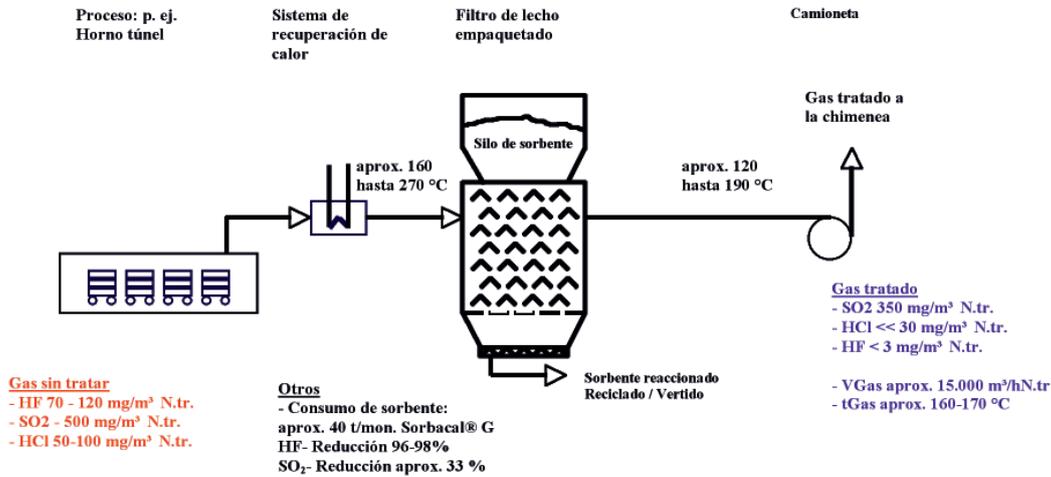


Figura 8. Filtro de lecho empacutado convencional con el sorbente granulado

En este ejemplo se elimina HF hasta un valor de < 3 mg/m<sup>3</sup>N aunque SO<sub>x</sub> y HCl estén presentes en altas concentraciones en el gas sin tratar. También el HCl que alcanza un nivel de 50-100 mg/m<sup>3</sup>N en el gas sin tratar de esta planta de fabricación de baldosas se elimina hasta muy por debajo de 30 mg/m<sup>3</sup>N. La reducción de SO<sub>2</sub> alcanza su límite en este PBF de una sola fase con un índice de eliminación de aproximadamente el 33%.

La capacidad del sistema de PBF con la utilización de los sorbentes granulados de alta porosidad puede mejorarse considerablemente utilizando sistemas de múltiples fases de esta técnica. Se han instalado estos sistemas para la reducción de alto rendimiento de SO<sub>x</sub>. ¡Permiten conseguir una reducción de los óxidos de azufre hasta por debajo de 500 e incluso de 300 mg/m<sup>3</sup>N!

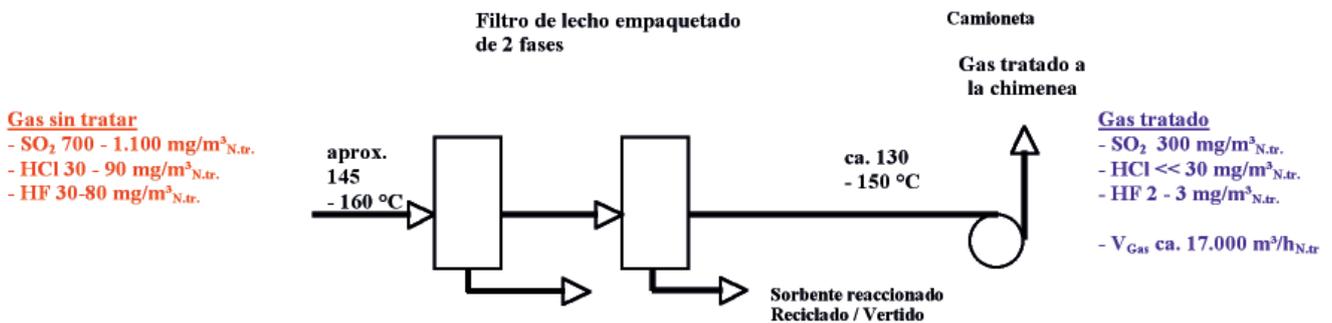


Figura 9. Sistemas de filtro de lecho empacutado de múltiples fases (de 2 fases)

En la Figura 10 se presenta el rendimiento de un sistema de 2 fases que funciona en Francia. En la operación diaria se alcanzan índices de reducción de aprox. 55-75%. El límite de emisión de 300 mg de SO<sub>2</sub> /m<sup>3</sup>N se cumple con seguridad. El HF se elimina por debajo de 2 mg/m<sup>3</sup>N. El consumo de este filtro es de 80-100 kg/h de sorbente granulado.

En otra planta se encuentra un sistema de 4 fases con gestión de calor interna que lleva funcionando desde hace muchos años. La eliminación de SO<sub>2</sub> se controla

continuamente. Es obligatorio un nivel de < 400 mg de SO<sub>2</sub>. El consumo es de 170 – 250 kg/h de sorbente granulado de Sorbocal® G, en función de la carga de SO<sub>2</sub> en el gas sin tratar. El consumo se ajusta diariamente al límite obligatorio de la emisión. Esto garantiza una carga óptima de gas ácido en el sorbente.

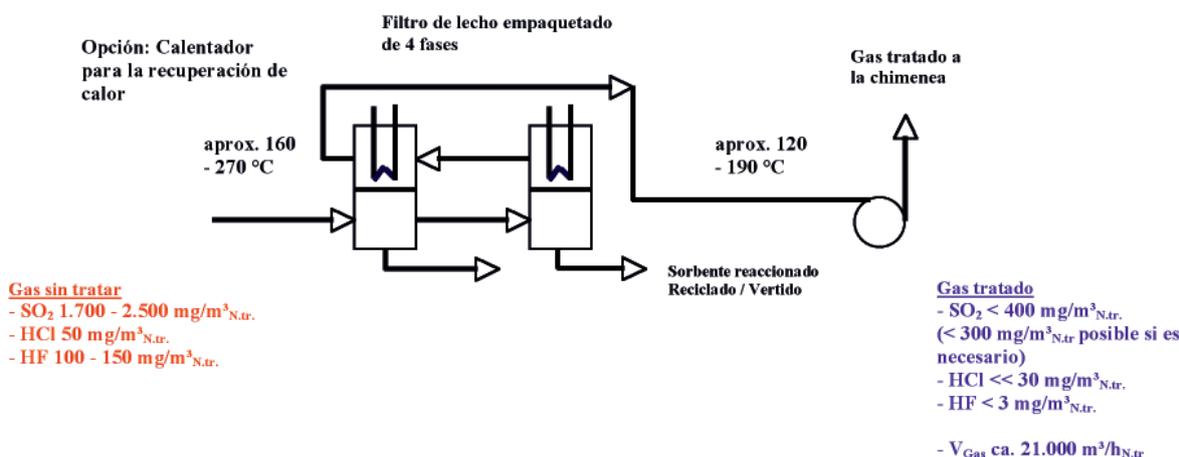


Figura 10. Sistema de filtro de lecho empacutado de 4 fases con gestión de la temperatura

Con este sistema se alcanzan reducciones de PBF de 76-84 % de SO<sub>2</sub> y de 97-98% de HF. Estos sistemas ahora llevan funcionando varios años. Son muy fiables y permiten un proceso seguro y estable.

### 3.2. SORCIÓN POR VÍA SECA CON LOS FILTROS DE LA TELA

Cuando se necesitan índices de eliminación muy altos, un sistema de sorción por vía seca con un filtro de tela puede ser la mejor solución desde el punto de vista comercial. Estos sistemas requieren una inversión y mantenimiento superiores que el PBF, pero en algunos casos proporcionan un mejor rendimiento en la reducción – especialmente para SO<sub>2</sub> - comparado con los sistemas de PBF. Un número de plantas de este tipo están trabajando en diferentes países. El caso presentado aquí es una planta en Francia con un proceso optimizado.

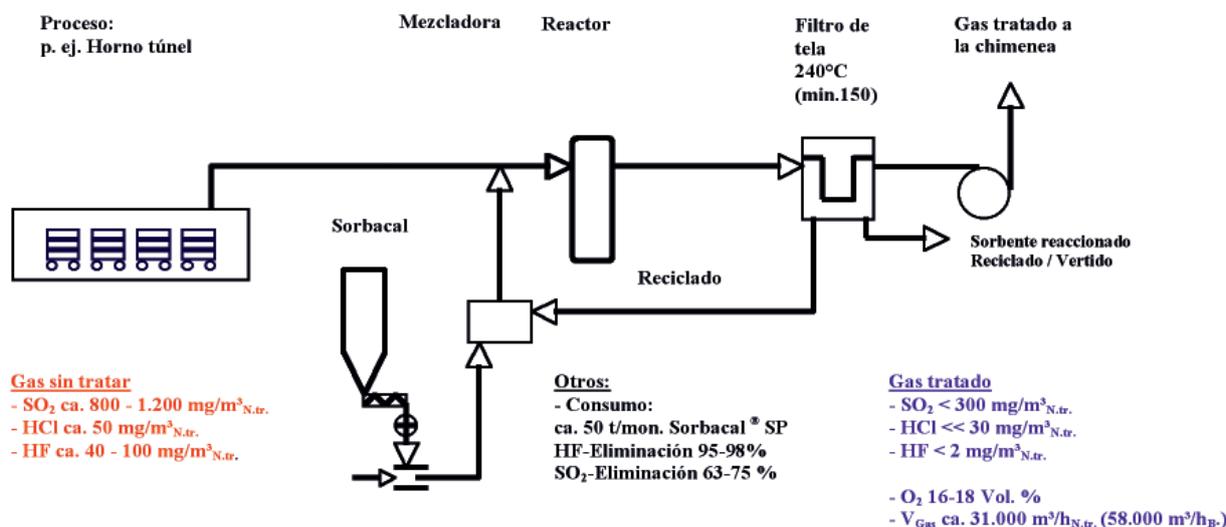


Figura 11. Sorción por vía seca con el filtro de tela.

La planta funciona con la inyección de cal hidratada Sorbocal® SP, de alta superficie y gran porosidad, en el conducto. En el reactor, el tiempo de contacto del sorbente y de los compuestos de gas ácido es prolongado y las turbulencias conducen a una alta plausibilidad de contacto. La recirculación aumenta la carga de los productos de reacción en el sorbente. El filtro funciona a aproximadamente 240 °C. Con este proceso se necesita solo un consumo de aproximadamente 75 kg/h de Sorbocal® SP. Con este sistema de sorción de filtro de tela se consiguen reducciones del 63–75 % de SO<sub>2</sub> y del 95–98% de HF.

Se realizó una prueba con la cal hidratada normal, la cual llevó a un consumo muy superior y a una pérdida considerable de la capacidad de eliminación.

#### 4. CONCLUSIONES

Los procesos de tratamiento de humos por vía seca tienen una larga historia de éxito en los procesos de la industria cerámica. En concreto, el filtro de lecho empaquetado (o lecho de grava) representa una técnica excepcionalmente adaptada a las necesidades de los operadores en la industria cerámica. Estos sistemas pueden funcionar con la piedra caliza molturada en muchos casos, cuando los índices de eliminación exigidos y la carga de compuestos diferentes al HF, p. ej. los óxidos de azufre o el HCl, son bajos. Existen solo unos pocos yacimientos que pueden proporcionar la piedra caliza que sirve para esta aplicación. El rendimiento de los sistemas de PBF puede incrementarse al utilizar sorbentes granulados optimizados, piedra caliza sintética. Si hay que cumplir con normas más exigentes, la modificación del PBF utilizando sistemas de múltiples fases y la gestión de las condiciones de la reacción (p. ej. temperatura del gas) conduce a soluciones adaptadas perfectamente al proceso cerámico.

Los procesos de sorción por vía seca con los filtros de tela proporcionan un nivel de eliminación más alto y pueden cumplir con normas más exigentes de tratamiento de humos.

Ambos sistemas, el PBF y los filtros de tela, se utilizan con éxito en la práctica y llevan a buenas soluciones en el sentido comercial. En ambos procesos, los productos avanzados de cal como el sorbente granulado o el hidrato de alta superficie mejoran considerablemente el rendimiento. Los sorbentes se utilizan a menudo, ya que:

- Aumentan el rendimiento de la eliminación y la capacidad de sorción por vía seca (operación segura)
- Permiten la instalación de técnicas de tratamiento de humos menos costosas (inversión más baja)
- Minimizan el consumo del sorbente y la masa de residuos (bajos costes de operación).

En la práctica, en términos técnicos, esto significa:

- Incluso en los intervalos de temperatura considerados anteriormente desfavorables para el uso de las técnicas de sorción por vía seca, la eliminación de los contaminantes formadores de ácidos, como HCl y SO<sub>2</sub>, mediante un aditivo altamente reactivo adaptado al caso de la aplicación, ha sido muy eficaz.

- Se cumplen los valores límite de la normativa 1999/30/CE.
- La práctica demuestra que el uso de los sorbentes optimizados para el tratamiento de los humos (e. g. Sorbocal®) proporciona reducciones de más de la mitad del consumo de los materiales de funcionamiento.
- Esto proporciona las reducciones correspondientes en la cantidad de residuo remanente.
- Según la experiencia del funcionamiento actualmente disponible, el uso del sorbente granulado (p. ej. Sorbocal® G) en un PBF, una planta de sorción por vía seca, de una o múltiples fases, puede cumplir con seguridad los valores límite para SO<sub>2</sub>, HF y HCl. Esto significa que no se necesitan procesos complejos de depuración de humos. También asegura una operación económicamente viable a largo plazo, con costes reducidos de mano de obra, equipos y materiales.
- Si se producen a menudo altos contenidos en el gas sin tratar, el uso del proceso con el filtro de tela con su alta eficacia y bajo consumo de aditivos permite cumplir los valores límite obligatorios, incluso bajo condiciones consideradas previamente desfavorables. Por otra parte, este proceso permite una operación con bajos costes de mano de obra, equipos y materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Pauls, Dr. K. Junge: Modifizierung von Fluorreinigungsanlagen zur Verbesserten Absorption von Chlorwasserstoff; Fo.-A.-Nr.: AiF 12336
- [2] Dr. B. Naffin: Der Einsatz von hochreaktiven Kalkhydraten im Hochtemperaturbereich zur Rauchgasreinigung; Vortrag GVC-Fachausschuss Hochtemperaturtechnik 19.-20. Febrero, Aquisgrán
- [3] Dr. K. Junge, N. Pauls: Minderung der Schwefeloxidemission beim Tunnelofenbrand durch Zusätze zum Rohmaterial; Fo.-A.-Nr.: AiF 9294
- [4] Dr. T. Hatzl, Dr. P.-L. Gehlken: Mineralische Rohstoffe in der Ziegelindustrie – Wichtige Parameter in der täglichen Praxis des Geowissenschaftlers (I u. II); ZI 11 u. 12/2001
- [5] N. Pauls, Dr. K. Junge: Modifizierung von Fluorreinigungsanlagen zur Verbesserten Absorption von Chlorwasserstoff; Fo.-A.-Nr.: AiF 12336