

Modelización de un Proceso de Calcinación en un Horno Rotatorio

Alejandra Vargas G., David Amurrio D.

Departamento de Servicios de Laboratorio
Universidad Católica Boliviana San Pablo
Cochabamba, Bolivia
e-mail: amurrio@ucbcbba.edu.bo

Resumen

Se describe un modelo simple para la calcinación del carbonato de calcio en óxido de calcio, por medio de un horno rotatorio expresado como una serie de reactores perfectamente agitados e interconectados con zonas muertas. La cinética de la reacción fue determinada experimentalmente y la transferencia de calor fue determinada por mediciones en una fábrica de cemento. La distribución de tiempos de residencia, así como las condiciones del proceso y el rendimiento de la reacción, fueron expresadas en términos de cuatro parámetros k , α , β y γ .

Introducción

De todos los procesos industriales realizados a altas temperaturas, el horno rotatorio constituye, sin lugar a dudas, uno de los equipos más solicitados. De concepción extraordinariamente sencilla: un cilindro que rota sobre su eje principal y cuya ligera desviación de la horizontalidad permite el desplazamiento de sólidos por su interior, los hornos rotatorios permiten ajustar tanto el tiempo de residencia de los sólidos (según el ángulo de inclinación y la velocidad de rotación) como las condiciones de transferencia de calor (combustión directa o indirecta, flujos en co-corriente o en contracorriente) posibilitando así un alto grado de control sobre el proceso.

La versatilidad, eficiencia y robustez que han demostrado estos equipos se traduce en un amplio rango de aplicaciones específicas, particularmente en la industria minera, de las cuales pasaremos a citar algunos ejemplos [7]:

1. Procesos de oxidación: permitiendo la eliminación de azufre y arsénico en minerales de oro, plata, hierro, etc.
2. Procesos de cloración: en minerales de plata.

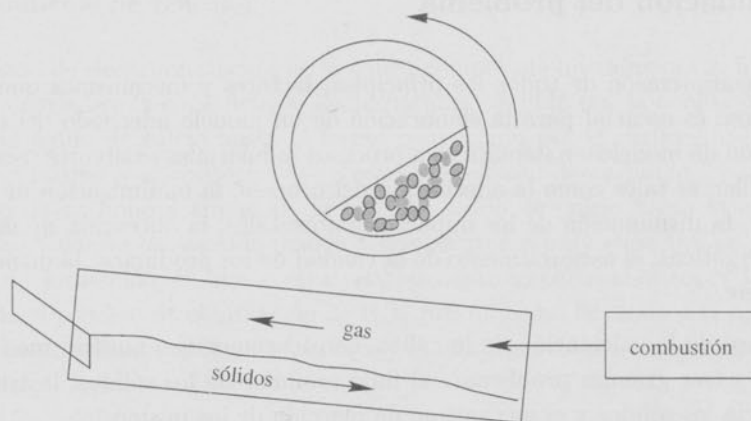
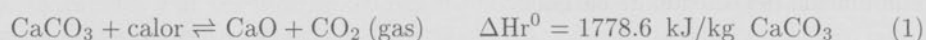


Figura 1: Esquema de un horno rotatorio.

3. Procesos de deshidratación controlada: como en el caso del yeso donde se busca detener la deshidratación en el hemi-hidrato.
4. Producción de sales específicas: como en la reducción de la baritina en sulfuro de bario, precursor único de todos los compuestos de bario.
5. Procesos de calcinación destructiva: utilizada en la obtención de óxidos de cinc, titanio, aluminio, magnesio, calcio, etc.
6. Procesos de eliminación reductiva: permitiendo la recuperación de mercurio metálico a partir de su sulfuro.
7. Procesos de expansión térmica: permitiendo la fabricación de aislantes térmicos como la vermiculita.
8. Procesos de reducción controlada: utilizada sobre nódulos de hierro y manganeso, antes de su introducción en los altos hornos siderúrgicos.
9. Procesos de sinterización: como en la fabricación del cemento.
10. Procesos de decontaminación. Como en el tratamiento anaeróbico de suelos contaminados.
11. Procesos de pirólisis: como en la fabricación de coque, carbono activado, etc.

En el presente artículo, desarrollaremos un modelo para una planta de calcinación de carbonato de calcio en un horno rotatorio [4, 5] (Figura 1) donde piedra caliza se transforma en cal según la reacción:



El calor es introducido en el reactor por combustión directa de gas natural y flujo en contracorriente de los gases de combustión respecto a la caliza.

1 Formulación del problema

Una cabal comprensión de todos los principios, factores y mecanismos que caracterizan el proceso es esencial para la elaboración de un modelo adecuado del mismo. La incorporación de modelos matemáticos a procesos industriales existentes, posibilita enfrentar problemas tales como la adecuación del proceso, la minimización de productos secundarios, la disminución de los impactos ambientales, la obtención de mayores eficiencias energéticas, el aseguramiento de la calidad de los productos, la disminución de los costos, etc.

En el caso de la calcinación de la caliza, consideramos que nuestro modelo deberá enfrentarse a tres grandes problemas: el flujo granular de los sólidos, la transferencia de calor hacia los sólidos y el mecanismo de reacción de los mismos.

1.1 Flujo granular de los sólidos

El movimiento de los sólidos puede ser descompuesto en dos componentes: movimiento en el sentido axial a lo largo del calcinador, lo que determina el tiempo de residencia, y movimiento en el plano transversal que influencia a la mayor parte de los procesos en el lecho como ser: mezclado de las partículas, transferencia de calor y tasa de reacción. Cuando existe una distribución heterogénea de diámetros de partículas, se constata que el movimiento rotatorio del horno induce una clasificación de las mismas resultando en que las partículas de mayor diámetro se encuentran sobre la superficie del lecho (expuestas al calor convectivo y radiativo del proceso), las partículas de menor diámetro se encuentran en el fondo del lecho (expuestas a las paredes calientes del horno), mientras que las partículas de diámetro intermedio se estancan en la parte intermedia del lecho (aisladas del calor).

La importancia y complejidad del problema ha llevado al desarrollo de varios modelos, todos ellos bajo consideraciones diferentes [3, 8].

1.2 Transferencia de calor en un horno rotatorio a combustión directa

Varios mecanismos están presentes en la transferencia de calor hacia el lecho de sólidos. Existe el calor que se transfiere por convección entre el aire y la superficie expuesta de la caliza, existe el calor que se transfiere por conducción entre la pared caliente del horno cuando ésta está en contacto con la caliza y, finalmente, está el calor que se transfiere por radiación desde la llama y la fracción expuesta de la pared hacia la superficie de la caliza. A todo esto se debe restar las variaciones de entalpía relacionadas con la reacción endotérmica de la calcinación y el calor que pierde el lecho por radiación y por eliminación del dióxido de carbono.

El modelo elaborado deberá además considerar que el proceso se desarrolla en contracorriente y que la temperatura de la llama puede ser modificada según el exceso de aire empleado en el quemador y un eventual precalentamiento del mismo.

1.3 Mecanismo de reacción

El mecanismo de decarbonatación de la caliza comprende inicialmente la formación de óxido de calcio sobre la superficie de las partículas, seguida por la conducción de calor a través del óxido de calcio hasta el frente constituido por el carbonato de calcio, la reacción del mismo y el consecuente retroceso del frente de carbonato y la migración del dióxido de carbono a través de la capa de óxido de calcio hacia la superficie de la partícula. Cuando la reacción ocurre a temperaturas muy elevadas, se presenta un fenómeno de formación de una costra relativamente impermeable sobre la partícula, dificultando el proceso de eliminación de CO_2 por difusión, llevando a la aparente contradicción de una disminución en la cinética y rendimiento de la reacción a temperaturas más elevadas.

La reacción de decarbonatación es además reversible y la reacción contraria de recarbonatación del óxido de calcio es favorable al aumentar la presión parcial de dióxido de carbono o al disminuir la temperatura según:

$$P_{\text{CO}_2}[\text{atm}] = \exp((\Delta H - T\Delta S) / -RT) = \exp(-178321/RT + 158.77/R) \quad (2)$$

La existencia de procesos de difusión en las partículas hace que la cinética global observada también dependa del diámetro de las mismas.

2 Derivación del modelo

2.1 Distribución de tiempos de residencia

Hemos reducido el problema del flujo granular de los sólidos a un problema de tiempo de residencia en el horno [6].

Operativamente, la distribución del tiempo de residencia en los hornos rotatorios depende de variables geométricas (longitud, pendiente, etc.), operativas (sentido y velocidad del flujo de gases, naturaleza y granulometría de los sólidos, velocidad de rotación, tasa de alimentación, etc.) así como características del mismo horno (número y forma de elevadores, etc.).

En este trabajo hemos optado por un modelo fácil de comprender y visualizar y en el cual pocos parámetros definan todo el proceso, los mismos que serán después de fácil determinación experimental una vez instalado el proceso. Una forma práctica de simular el transporte de sólidos en un reactor tubular es aproximando éste con una serie de N reactores bien agitados [6]. En base a este modelo inicial, consideramos dos variaciones: la incorporación de N zonas muertas [2] en la cual cada reactor interactúa con su zona muerta, y un segundo modelo en el cual existe además transporte de materia entre zonas muertas (Figura 2, $\gamma > 0$).

La utilidad de la existencia de una zona muerta es doble: por un lado permite explicar la distribución de tiempo de residencia y por otro lado permite considerar la

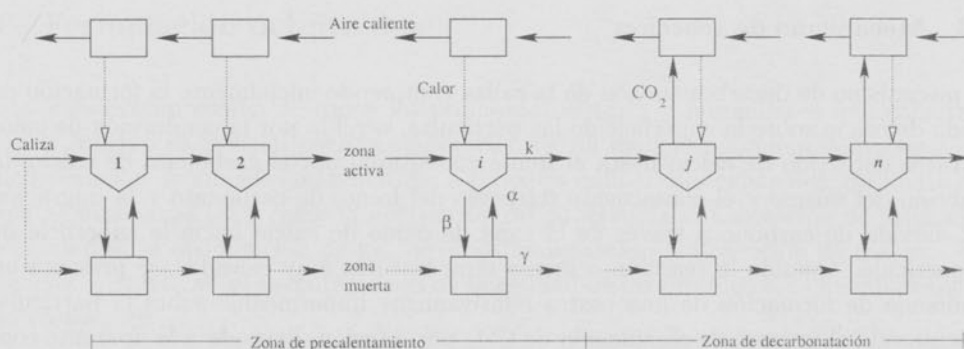


Figura 2: Representación esquemática de los modelos propuestos.

existencia de zonas expuestas a la transferencia de calor (donde habrá reacción) y zonas muertas donde la transferencia de calor se ve disminuida (y por tanto existe poca o ninguna reacción). El transporte de los sólidos entre los reactores está caracterizado por una cierta conductividad k de modo que la cantidad de sólidos en cualquier reactor i en el modelo inicial puede ser calculada mediante:

$$\frac{dm_i}{dt} = k(m_{i-1} - m_i) - k(m_i - m_{i+1}) \quad (3)$$

Para el primer modelo hemos incluido una zona muerta caracterizada por 2 parámetros adicionales: la fracción α de sólidos en la zona activa y la velocidad de intercambio entre zona muerta y zona activa, expresada por un parámetro β , mientras que $\gamma = 0$. En un estado no estacionario existirán dos valores de β según el sentido del flujo entre zonas activas y zonas muertas. Para nuestro segundo modelo tenemos que $\gamma > 0$ y existe flujo entre zonas muertas. El sistema de ecuaciones ahora corresponde a:

Balance global en la zona activa:

$$\frac{dm_{a,i}}{dt} = k(m_{a,i-1} - m_{a,i})[1 + \beta_{m,i} - \beta_{a,i}] - k(m_{a,i} - m_{a,i+1}) \quad (4)$$

Balance global en la zona muerta:

$$\frac{dm_{m,i}}{dt} = k(m_{a,i-1} - m_{a,i})[\beta_{a,i} - \beta_{m,i}] + \gamma(m_{m,i-1} - 2m_{m,i} + m_{m,i+1}) \quad (5)$$

Balance sobre carbonatos en la zona activa:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_{a,i}w_{a,i})}{dt} &= k(m_{a,i-1} - m_{a,i})[w_{a,i-1} + \beta_{m,i}w_{m,i} - \beta_{a,i}w_{a,i}] \\ &\quad - k(m_{a,i} - m_{a,i+1})w_{a,i} \end{aligned} \quad (6)$$

Balance sobre carbonatos en la zona muerta:

$$\frac{d(m_{m,i}, w_{m,i})}{dt} = k(m_{a,i-1} - m_{a,i})[\beta_{a,i}w_{a,i} - \beta_{m,i}w_{m,i}] + \gamma(m_{m,i-1}w_{m,i-1} - m_{m,i}(w_{m,i-1} + w_{m,i}) + m_{m,i+1}w_{m,i}) \quad (7)$$

donde

$$\beta_{a,i} = \beta + \left[\frac{\frac{m_{a,i}}{m_{a,i} + m_{m,i}}}{\alpha} - 1 \right] \quad (8)$$

$$\beta_{m,i} = \beta - \left[\frac{\frac{m_{a,i}}{m_{a,i} + m_{m,i}}}{\alpha} - 1 \right] \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{m_{a,i}}{m_{a,i} + m_{m,i}} \quad (\text{en estado estacionario}) \quad (10)$$

2.2 Transferencia de calor

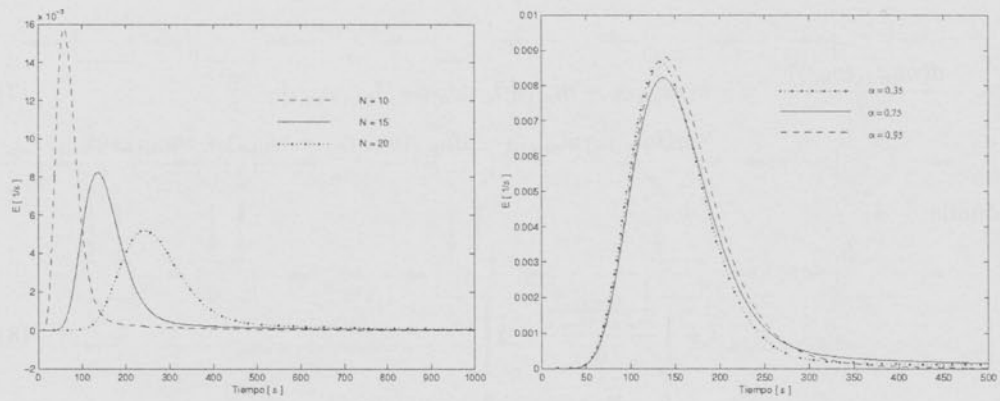
Todos los flujos mencionados en la transferencia de calor pueden ser englobados bajo un único coeficiente de transferencia global U de manera que la temperatura del gas, en cada zona activa y muerta, puede ser calculada según los balances de calor respectivos:

$$\dot{m}_{g,i+1} C_{p_g} T_{g,i+1} = \dot{m}_{g,i} C_{p_g} T_{g,i} + UA (T_{g,i} - T_{a,i}) \quad (11)$$

$$k (m_{a,i} - m_{a,i+1}) C_{p_s} T_{a,i} = k (m_{a,i-1} - m_{a,i}) C_{p_s} T_{a,i-1} + \beta k (m_{a,i-1} - m_{a,i}) C_{p_s} (T_{a,i} - T_{m,i}) + UA (T_{g,i} - T_{a,i}) \quad (12)$$

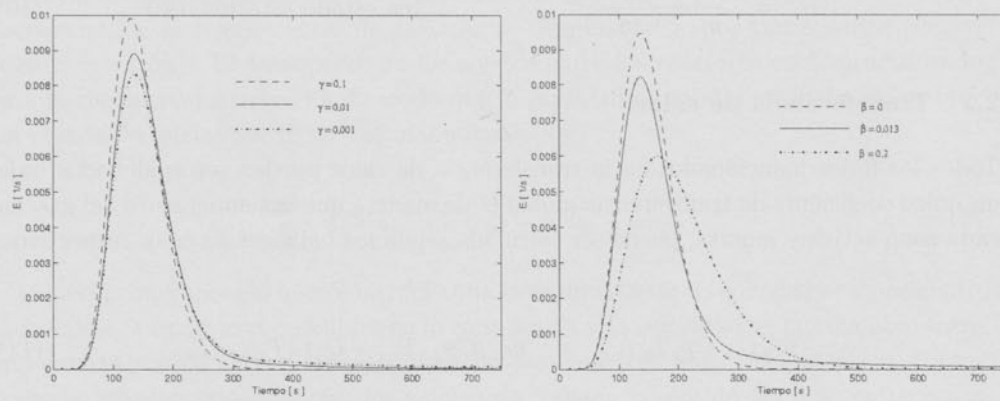
$$\gamma (m_{m,i} - m_{m,i+1}) C_{p_s} T_{m,i} = \gamma (m_{m,i-1} - m_{m,i}) C_{p_s} T_{m,i-1} + \beta k (m_{a,i-1} - m_{a,i}) C_{p_s} (T_{a,i} - T_{m,i}) \quad (13)$$

Físicamente, podemos relacionar la conductancia k con la facilidad con la cual fluyen los sólidos a través del horno y, por lo tanto, con la distribución de sólidos al interior del mismo. El segundo parámetro, α , refleja la proporción entre la zona activa y la masa total en el proceso. Valores grandes para α reducen la importancia de las zonas muertas, mientras que valores pequeños exageran la importancia de las mismas. Mientras α representa la proporción entre zonas activas y muertas, β refleja la importancia del intercambio entre las mismas. Valores elevados de β llevan a borrar las diferencias entre las zonas, mientras que valores pequeños las exacerban. Finalmente, el parámetro γ refleja el flujo entre las zonas muertas. Valores pequeños de γ aproximan la zona muerta a una zona “estancada” mientras que valores elevados de γ , al aumentar la importancia del flujo en la zona muerta, aumentan las diferencias entre las zonas.



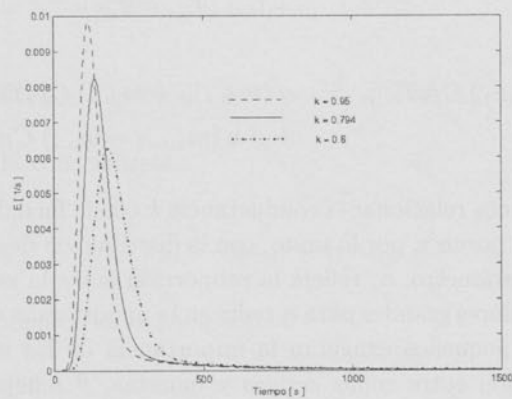
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 3: Efecto de los parámetros sobre la distribución del tiempo de residencia en el último reactor. Valores de referencia $N = 15$, $M_0 = 500$, $k = 0.794$, $\alpha = 0.75$, $\beta = 0.013$ y $\gamma = 0$.

2.3 Reacción de decarbonatación de la caliza

La influencia que la reacción de calcinación tiene sobre los balances de masa y calor depende cuantitativamente de la cinética de la reacción. Los balances de masa se verán afectados por la presencia de un flujo adicional de dióxido de carbono y los balances de calor deberán incluir la entalpía de la reacción, el calor retirado por la eliminación del dióxido de carbono así como flujos variables de gas que contienen ahora cantidades diferentes de CO₂. La fracción de carbonato de calcio en el sólido puede ser calculado fácilmente puesto que disponemos de la temperatura de la celda (por balance de calor), la expresión de la cinética de la reacción y la distribución de tiempos de residencia de manera que

$$x_{a,i} = \int_0^{\infty} x_{a,i-1}(t, T) \times E dt \quad (14)$$

3 Resultados y discusión

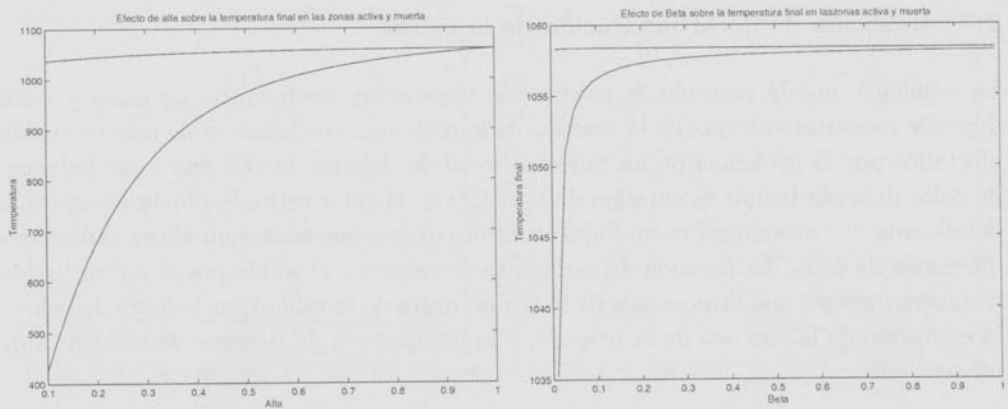
El modelo descrito en el anterior inciso fue complementado con mediciones experimentales para la cinética de la reacción y para el valor de U , el coeficiente global de transferencia de calor.

La cinética de la reacción fue determinada a través de pruebas en laboratorio¹ utilizando caliza del mismo origen y granulometría que aquella destinada al horno. Consideramos que esta precaución nos permitió reflejar adecuadamente el proceso de conducción de calor en las partículas, la reacción, la difusión del dióxido de carbono a través de la partícula, así como la formación y resistencia presente en la costra superficial de la partícula, fenómenos que estarán presente en el proceso industrial.

El valor del coeficiente de transferencia global de calor fue derivado de un balance de masa y calor en una fábrica de cemento, obteniéndose un valor para el coeficiente de transferencia global, $U = 1793.5 \text{ kJ/m}^2 \text{ }^\circ\text{C hora}$. La temperatura de ingreso de los gases al horno ha sido calculada en función al exceso de aire empleado y a la entalpía de combustión del metano, teniendo como única restricción la de ser menor o igual a la temperatura adiabática de la llama. Las capacidades caloríficas fueron expresadas en función a sus coeficientes viriales.

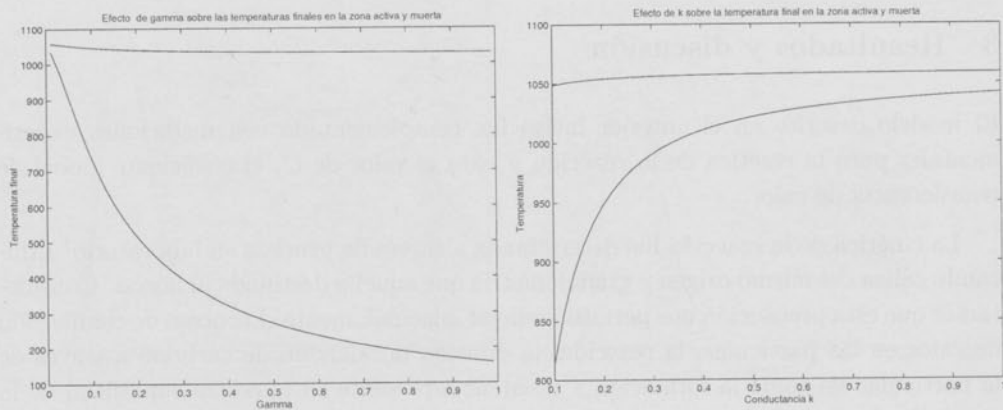
El modelo fue implementado en base a $N = 15$ reactores. Se estudió en un primer tiempo el efecto de los parámetros N, k, α, β y γ sobre la distribución del tiempo de residencia. Los resultados están graficados en la Figura 3, donde se puede constatar que el tiempo de residencia media es muy sensible a N (el número de reactores); sensible a k y β (la conductancia de los sólidos y la tasa de intercambio entre zonas activas y

¹Muestras de CaCO₃ (1 gr) previamente deshidratadas fueron descompuestas respectivamente a 850, 875, 900, 950 y 1000°C durante diferentes tiempos correspondientes a 15, 20, 25, 30 y 35 minutos en una mufla abierta al exterior para evitar la acumulación de CO₂. Las muestras fueron enfriadas en un desecador bajo vacío y el grado de avance de la reacción fue determinado gravimétricamente con una balanza Sartorius BP 160P. Cada una de las 25 pruebas fue repetida 5 veces encontrándose un coeficiente de variación menor a 0.5%.



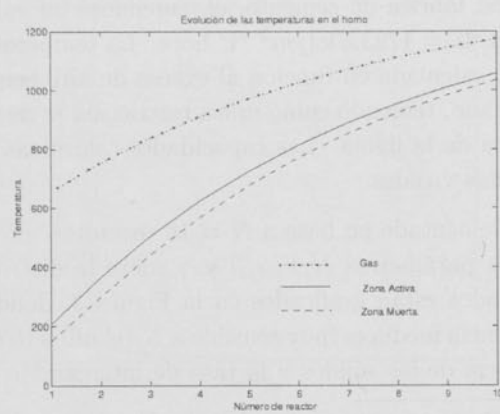
(a)

(b)



(c)

(d)



(e) Evolución de la temperatura en el horno.

Figura 4: Efecto de los parámetros sobre las temperaturas finales en las zonas activas y muertas. Valores de referencia $N = 10$, $M_0 = 300$, $\alpha = 0.7$, $\beta = 0.1$, $\gamma = 0.1$ y $k = 0.7$.

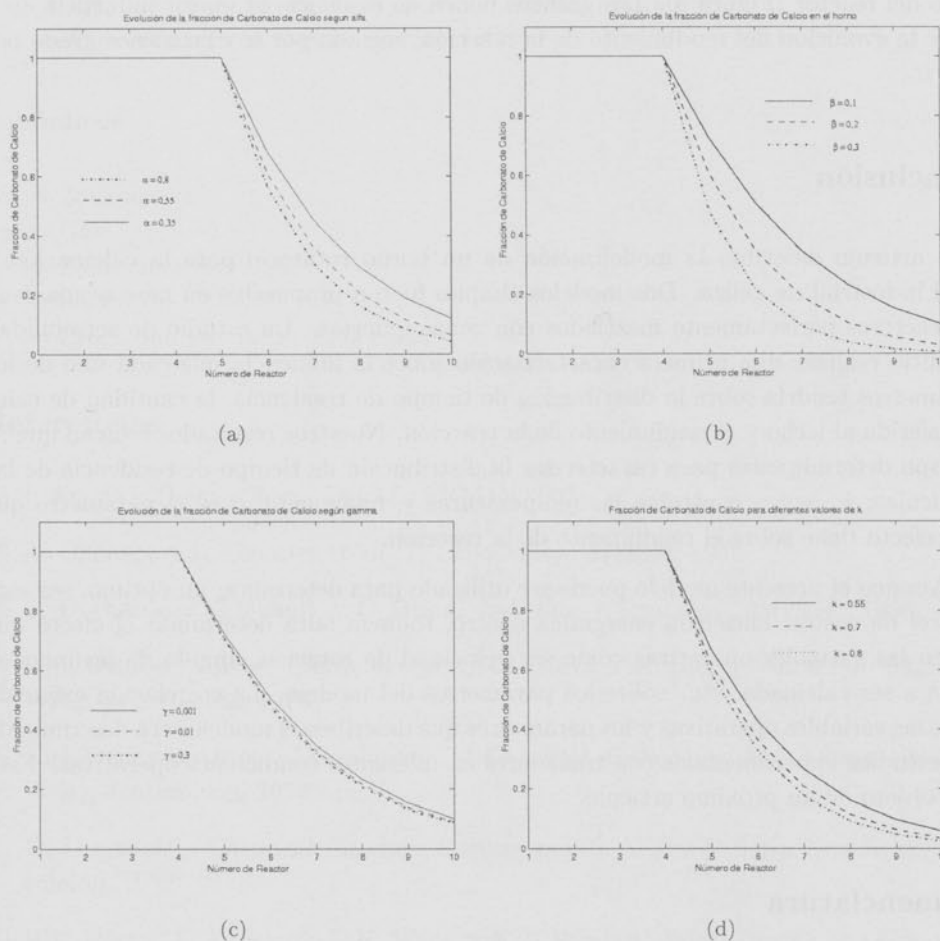


Figura 5: Evolución de la fracción de CaCO_3 en el horno rotatorio según diferentes valores de los parámetros k, α, β y γ . Valores de referencia $N = 10, M_0 = 300, \alpha = 0.7, \beta = 0.1, \gamma = 0.1$ y $k = 0.7$.

mueras respectivamente) y poco sensible a α y γ (la fracción de masa presente en la zona activa y la conductancia en la zona muerta respectivamente).

La evolución de la temperatura en el horno (Figura 4(e)) y la temperatura de salida de las zonas activas y muertas en relación a los parámetros (Figuras 4(a) y 4(d)) estudiados, se encuentra resumida en la Figura 4. Los gráficos ilustran cómo la temperatura de la zona muerta se aproxima a la temperatura de la zona activa en la medida en que k, α y β aumentan. Podemos reconocer la marcada sensibilidad de la temperatura de salida de la zona muerta respecto a los valores adoptados por β cuando éstos son menores a 0.1. De igual manera podemos constatar cómo la temperatura en la última celda de la zona muerta disminuye al aumentar los valores de γ .

Finalmente, se presenta la fracción molar de carbonato de calcio en la caliza a lo

largo del reactor (Figura 5). Los gráficos ponen en evidencia la mayor influencia de β sobre la evolución del rendimiento de la reacción, seguido por α y en menor grado por k y γ .

Conclusión

Este artículo describió la modelización de un horno rotatorio para la calcinación a nivel industrial de caliza. Dos modelos simples fueron propuestos en base a una serie de reactores perfectamente mezclados con zonas muertas. Un estudio de sensibilidad permitió realizar una primera caracterización sobre la influencia que cada uno de los parámetros tendría sobre la distribución de tiempo de residencia, la cantidad de calor transferida al lecho y el rendimiento de la reacción. Nuestros resultados indican que N y β son determinantes para caracterizar la distribución de tiempo de residencia de las partículas; k , α y γ controlan las temperaturas y, finalmente, β es el parámetro que más efecto tiene sobre el rendimiento de la reacción.

Aunque el presente modelo puede ser utilizado para determinar un óptimo, sea este a nivel de costos, eficiencia energética u otro, todavía falta determinar el efecto que tienen las variables operativas como ser velocidad de rotación, ángulo de inclinación, carga a ser calcinada, etc. sobre los parámetros del modelo. La correlación existente entre las variables operativas y los parámetros que describen el modelo será determinada por estudios experimentales con trazadores en diferentes condiciones operativas. Esto será objeto de un próximo artículo.

Nomenclatura

- A = Área, [m²]
- C_p = Capacidad calorífica, [J/kg K]
- E = Distribución normalizada de tiempo de residencia, [s^{-1}]
- k = Conductancia de los sólidos, [s^{-1}]
- m = Masa, [kg]
- \dot{m} = Flujo másico, [kg/s]
- N = Número de reactores
- t = Tiempo, [s]
- T = Temperatura, [°C]
- U = Coeficiente de transferencia global, [W/m² K]
- w = Fracción de carbonato de calcio, [kg/kg]

Letras griegas

- α = Fracción de sólidos presentes en la zona activa
- β = Tasa de intercambio entre una zona activa y una zona muerta
- β_a = Tasa de flujo corregido que entra a una zona muerta

β_m = Tasa de flujo corregido que entra a una zona activa

γ = Conductancia en la zona muerta, [s^{-1}]

Subíndices

a = Zona activa

g = Gas

m = Zona muerta

s = Sólido

i = Propiedad asociada con la celda i

Referencias

- [1] Í. Ar. y G. Doğu. *Chem. Eng. J.*, 83(131), 2001.
- [2] A. Cholette y L. Cloutier. *Can. J. Chem. Eng.*, 37(105), 1959.
- [3] C. Duchesne, J. Thibault, y C. Bazin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(2334), 1996.
- [4] Kirk-Othmer, editor. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 4, pp 342-368. Wiley, 3ra. edición, 1978.
- [5] Kirk-Othmer, editor. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14, pp 198-210. Wiley, 3ra. edición, 1978.
- [6] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. J. Wiley & Sons, New York, 2da. edición, 1972.
- [7] H.F. Porter, G.A. Schurr, D.F. Wells, y K.T. Semrau. *Solids Drying and Gas-Solid Systems*. Perry's Chemical Engineering Handbook. McGraw-Hill, Singapore, 6ta. edición, 1984.
- [8] L. Yang y B. Farouk. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 47(1189), 1997.