

## Reducción de las emisiones de azufre de un horno túnel

E. MONFORT, <sup>(1)</sup>; S. GOMAR, <sup>(1)</sup>; I. CELADES, <sup>(1)</sup>; P. GOMEZ <sup>(1)</sup>; E. MORO, <sup>(2)</sup>; E. MÁRQUEZ <sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas.  
 Universitat Jaume I. Castellón.

<sup>2</sup> TALLERES MOVIGI, S.L. l'Alcora (Castellón).

<sup>3</sup> HEREDEROS DE MÁRQUEZ VILLAR, S.L. Bailén (Jaén).

En el trabajo presentado se ha estudiado la emisión de azufre de un horno túnel dedicado a la cocción de ladrillos que utiliza coque de petróleo como combustible. El análisis de emisiones ha permitido determinar que los contaminantes más críticos para cumplir los requisitos medioambientales son los óxidos de azufre.

El trabajo se ha realizado en dos fases. En la primera se ha realizado un balance de azufre al horno, y se han estudiado las transformaciones físico-químicas de los compuestos de azufre, observándose que existe una importante adsorción de compuestos de azufre en el material procesado, que reduce las emisiones de SO<sub>2</sub>, aunque de forma insuficiente para cumplir con el valor límite de emisión establecido legalmente, si no se modifican las materias primas y/o el combustible. Por ello en una segunda fase se ha estudiado la aplicación de un sistema de depuración de las emisiones de SO<sub>2</sub> basado en el uso de hidróxido de calcio como reactivo y de un filtro de mangas como separador gas-sólido. Estos sistemas presentan una eficiencia muy variable (entre el 10 y el 80%) para la depuración de los óxidos de azufre, en función del diseño y de las condiciones de operación. En el caso estudiado se ha alcanzado un rendimiento del orden del 75%.

*Palabras clave: Emisiones atmosféricas, ladrillos, óxidos de azufre, coque de petróleo, hidróxido de calcio, filtros de mangas.*

### Reduction of sulphur emissions in a tunnel kiln

This study is focused on the study of the sulphur emissions arising from a tunnel kiln firing bricks and fuelled by petroleum coke. The emission analysis identified that the most critical pollutants to comply with environmental standards are sulphur oxides.

The work has been carried out in two phases. In the first part, a balance of sulphur in the kiln was performed, and the physical-chemical transformations of sulphur compounds were studied, noting that there is a significant adsorption of sulphur compounds in the processed material, which reduces the final emissions of SO<sub>2</sub>, albeit insufficient to meet the emission limit value established by law, if no changes in the raw materials and/or the fuel are introduced. Thus in a second phase the application of a cleaning system for reducing SO<sub>2</sub> emissions was proposed. Specifically, the implemented system is based on the use of calcium hydroxide as a reagent and a bag filter as a gas-solid separator. These systems have highly variable efficiencies (between 10 and 80%) for the removal of sulphur oxides, depending on the design and operating conditions. In the studied case the reached efficiency was about 75%.

*Keywords: Atmospheric emissions, brick, petroleum coke, sulphur oxides, calcium hydroxide, bag filters.*

### 1. INTRODUCCIÓN.

El principal impacto medioambiental asociado a la cocción de productos de cerámica estructural son las emisiones gaseosas a la atmósfera. Estas emisiones pueden contener material particulado y contaminantes en fase gaseosa de naturaleza ácida, en forma de compuestos de flúor, cloro y azufre. (1)(2)(3)

El flúor procede principalmente de las arcillas, donde el ión flúor se encuentra sustituyendo a los grupos OH<sup>-</sup> en la estructura cristalina de la mica, así como de otros muchos minerales arcillosos (montmorillonita, illita, caolinita, ...). Los aportes de compuestos de cloro pueden ser mucho más variados y provenir de los cloruros presentes en el agua utilizada como materia prima, de los aditivos utilizados en los procesos de preparación de las materias primas, etc. Los compuestos de azufre pueden generarse por el uso

de combustibles y/o materias primas que contengan este elemento como impureza, fundamentalmente en forma de piritas (sulfuro de hierro) o yeso (sulfato cálcico), y de los aportes de azufre de las aguas utilizadas en la humectación de la composición (sulfatos en disolución). La emisión de los compuestos de flúor y cloro puede iniciarse a temperatura incluso inferiores a 400°C, aunque la mayor emisión se produce a temperaturas superiores a 1000°C. Mientras que en el caso de los compuestos de azufre, la temperatura de emisión puede producirse entre 400 y 600°C si el azufre se encuentra en forma de sulfuros, o a temperatura superiores a 1000 °C si está en forma de sulfatos. (4)(5)(6)(7)

En la zona de Bailén (Jaén) existe una elevada densidad de empresas dedicadas a la fabricación de cerámica estructural (ladrillos, tejas, etc.), fabricándose en los últimos años sobre

el 20% de la producción española de este tipo de producto. Esta elevada concentración de industrias, junto con una legislación ambiental relativamente obsoleta, ha provocado en los últimos años una alteración significativa de la calidad de aire de la zona. Para corregir esta situación se ha elaborado y puesto en marcha un Plan de Mejora de la Calidad del Aire del municipio de Bailén (8). Las medidas de mejora propuestas en el Plan de Calidad de Aire priorizan la reducción de los niveles de emisión partículas y de SO<sub>2</sub> para mejorar la calidad del aire en la zona. Para ello se propone la utilización de combustibles más limpios (que generen menor cantidad de partículas y con un bajo contenido en azufre) y la instalación de sistemas de depuración de partículas con o sin adición de reactivos para la eliminación conjunta de las emisiones gaseosas, dependiendo del contenido de azufre en el combustible. Asimismo en el Plan se indica que cuando el combustible utilizado es coque de petróleo, con un contenido en azufre superior al 4%, es necesario instalar un sistema de desulfuración junto con las técnicas de eliminación de partículas.

## 2. OBJETIVOS Y ALCANCE.

En un trabajo anterior (9), se estudió con detalle la aplicación de un sistema de depuración a un horno túnel de ladrillos que utiliza coque de petróleo como combustible. En el presente trabajo, se presenta además el estudio que se realizó sobre reducción de emisiones de azufre mediante medidas primarias, para ofrecer una visión global de las posibilidades de reducción de las emisiones de SO<sub>2</sub>, aplicando medidas primarias y/o secundarias.

El estudio se ha llevado a cabo en una planta industrial dedicada a la fabricación de ladrillos, que dispone de un horno túnel que utiliza como combustible una mezcla de gas natural y coque de petróleo micronizado.

Los objetivos específicos del trabajo son:

1. Realizar una caracterización de las emisiones gaseosas de compuestos ácidos, y establecer el/los contaminantes críticos para el cumplimiento de los valores límite exigidos.
2. Estudiar la posibilidad de minimizar las emisiones de SO<sub>2</sub> mediante:
  - 2.1. Medidas primarias: realizando un balance de materia al horno y estudiando las principales transformaciones físico-químicas de los compuestos de azufre en el horno.
  - 2.2. Medidas secundarias: implantando un sistema de depuración de compuestos ácidos en las emisiones del horno, basándose en el uso de filtros de mangas con adición de hidróxido cálcico. Estudiar el funcionamiento del sistema de depuración instalado, cuantificando y caracterizando los residuos sólidos originados, así como las emisiones generadas, el rendimiento de depuración y el cumplimiento de los límites legales.

## 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1. Caracterización de las emisiones gaseosas.

La determinación de la concentración de los contaminantes gaseosos considerados (flúor, cloro y azufre) se ha realizado siguiendo una metodología de medida basada en la extracción mediante una sonda adecuada de un volumen conocido de gases que se hacen pasar por un sistema de absorción que capte dichos compuestos; posteriormente se lleva a cabo la determinación del contaminante de interés presente en la disolución captadora y se calcula la concentración del mismo en la corriente gaseosa. El ITC se encuentra acreditado por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC) para la determinación de la concentración de compuestos de flúor, cloro y azufre, siguiendo procedimientos internos basados en las normas internacionales de medida. (10)(11)(12)

### 3.2. Caracterización del coque de petróleo y del material procesado.

En muestras de material procesado y de coque de petróleo tomadas aleatoriamente se ha determinado su contenido en azufre, tras someter la muestra a un calentamiento en horno de inducción con atmósfera de O<sub>2</sub> y determinando el SO<sub>2</sub> desprendido mediante un detector infrarrojo (13).

Para la determinación de los componentes cristalinos en los productos crudos y cocidos, se realizaron ensayos con muestras representativas del material procesado, así como de las superficies de éstos. El equipamiento utilizado fue un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance (Tubo de Cu, geometría Bragg-Brentano y detector de estado sólido modelo Vantec). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras. La cuantificación de estructuras cristalinas se realizó mediante el método de Rietveld utilizando el software TOPAS. Este análisis complementado con el análisis químico permite estimar la emisión de materiales en fase cristalina y en fase vítrea.

El estudio de emisiones de compuestos de azufre se llevó a cabo utilizando un equipo TG-DSC (TermoGravimetric, Differential Scanning Calorimetry), de la firma Netzsch modelo STA 449 C JUPITER (en adelante equipo TG-DSC). Este equipo, que permite alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 1400°C, está acoplado a un espectrómetro de masas cuadrúpolo modelo QMS 403 Aëolos® y a un espectrómetro de infrarrojos por transformada de Fourier de la firma Bruker. Mediante espectrometría de infrarrojos se determinaron las especies volátiles emitidas (14)(15)(16)(17) y la cuantificación se realizó registrando la señal eléctrica de corriente de los fragmentos de distinta masa/carga en el espectrómetro de masas (18). Para realizar la caracterización de los compuestos de azufre presentes se realizaron ensayos en un ciclo de laboratorio hasta una temperatura máxima 1180°C a 10°C/min. Además, se realizaron ensayos utilizando un ciclo de temperatura que simulaba la cocción industrial, calentando a 2°C/min hasta 860°C; luego 30 minutos a 860°C y finalmente enfriando a 20°C/min. En todos los casos se utilizó un crisol

de platino de 70  $\mu\text{l}$  y atmósfera dinámica de aire con un caudal de 50 ml/min y utilizando como gas de protección Helio con un caudal de 25 ml/min.

### 3.3 Caracterización del reactivo y del residuo obtenido en el sistema de depuración.

Se han tomado muestras del reactivo y del material sólido resultante del tratamiento de la corriente gaseosa, en las diferentes condiciones de operación estudiadas, para su caracterización. Las determinaciones a las que se sometieron estos materiales se detallan brevemente a continuación:

- **Distribución de tamaño de partícula (DTP):** La DTP se ha determinado utilizando un equipo de difracción de láser. En este equipo, las partículas atraviesan un haz de luz láser y la luz que dispersan es recogida en 40 detectores. La distribución de tamaños se ha calculado con el software que incorpora el equipo, utilizando el modelo de difracción de Fraunhofer para interpretar la señal de luz dispersada recogida por los detectores. El polvo se alimenta al equipo con aplicación de vacío e inyección de aire y atraviesa a alta velocidad un sistema de conducciones, donde los impactos y esfuerzos de cizalla a los que es sometido, rompen los aglomerados e individualizan las partículas.
- **Análisis mineralógico:** Para la determinación cualitativa de las especies minerales presentes en los residuos se ha utilizado el equipo y la técnica de análisis por difracción de rayos X descritos anteriormente (punto 3.2).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En aras a una mayor claridad, los resultados y discusión se presentan de forma separada siguiendo las dos fases del trabajo: estudio del horno y estudio del sistema de depuración.

### 4.1. Estudio del horno

#### 4.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES DEL HORNO

La caracterización del horno se ha realizado en las condiciones de funcionamiento y con el producto que se muestran en la Tabla I.

TABLA I. PRODUCTO FABRICADO Y CONDICIONES DE FUNCIONAMIENTO DE LA INSTALACIÓN.

Parámetro	Valor
Tipo de combustible	Gas natural + coque micronizado
Temperatura máxima de cocción	860-890 °C
Producción en cocido	15-18 toneladas/hora
Producto fabricado	Macizo perforado
Pérdidas por calcinación	7 %

Con las condiciones expuestas, se ha realizado una caracterización de la corriente gaseosa procedente del horno de cocción. Los resultados obtenidos y los valores límites de emisión establecidos en la autorización ambiental integrada (AAI) concedida a la empresa estudiada (19), se resumen en la Tabla II.

De la Tabla II se puede concluir que el contaminante más crítico en la corriente de gases a depurar es el  $\text{SO}_2$ , por lo que el estudio se ha centrado en este contaminante.

#### 4.1.2. BALANCE DE AZUFRE AL HORNO

Dado que el  $\text{SO}_2$  es el contaminante más crítico desde el punto de vista de emisión y desde el punto de vista legal, se ha realizado una caracterización de las diferentes corrientes de entrada y salida al horno. Concretamente, se ha realizado un estudio del contenido de azufre tanto de la materia prima utilizada (material crudo), del material fabricado (tratado térmicamente) como del combustible utilizado. (Tabla III). El contenido de azufre del gas natural se ha considerado despreciable.

A partir de los datos de la Tabla II y de la Tabla III y conociendo la producción del horno y el consumo de coque, y teniendo en cuenta las pérdidas por calcinación del producto se ha obtenido el balance de azufre al horno que se detalla en la Tabla IV.

En la Tabla III y en la Tabla IV, se observa que tanto el contenido en azufre como el caudal másico de azufre en el material cocido son superiores a los valores obtenidos en el material crudo, lo que indica que el producto durante

TABLA II. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA CORRIENTE GASEOSA DE LA CHIMENEA DE HUMOS DEL HORNO ESTUDIADO Y COMPARACIÓN CON LOS VALORES LÍMITE ESTABLECIDO EN LA AAI.

Parámetro	Unidades (*)	Valor obtenido	Valor límite AAI	
Contenido en oxígeno y humedad	Contenido de $\text{O}_2$	% en volumen	11 - 13	-
	Contenido en $\text{H}_2\text{O}$	% en volumen	8,6 - 9,9	-
Compuestos ácidos (expresados al 18% de oxígeno)	Contenido de $\text{SO}_2$	$\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$	359 - 376	260
	Contenido de HF	$\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$	<1	-
	Contenido de HCl	$\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$	12 - 14	-
Caudal y Temperatura	Gases secos	$\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$	15500 - 18000	-
	Temperatura	°C	121 $\pm$ 4	-

(\*)  $\text{m}_\text{N}^3$ : metros cúbicos de gas expresado en condiciones normales de temperatura (273,16K) y de presión (101,3 kPa).

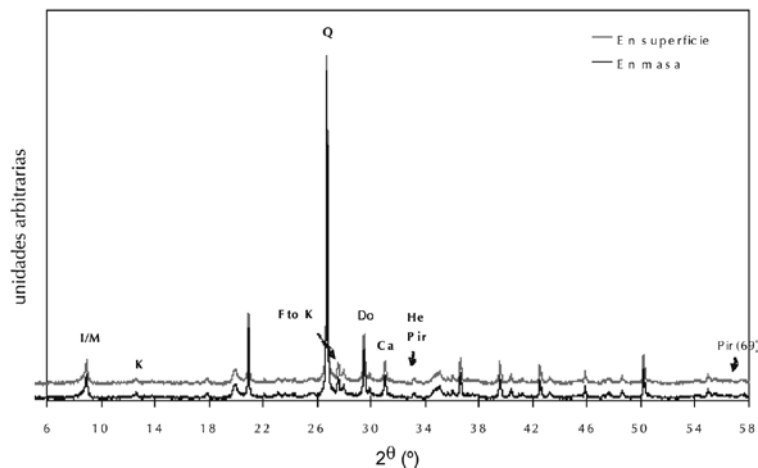


Figura 1. Difractogramas de los ladrillos crudos en masa y en superficie (Q: Cuarzo; I/M: Illita/Mica Moscovita; K:Caolinita; Ca: Calcita; Do: Dolomita; FtoK : Feldespato potásico (microclina, sanidina, ortoclase); He: Hematites; Pir: Pirita)

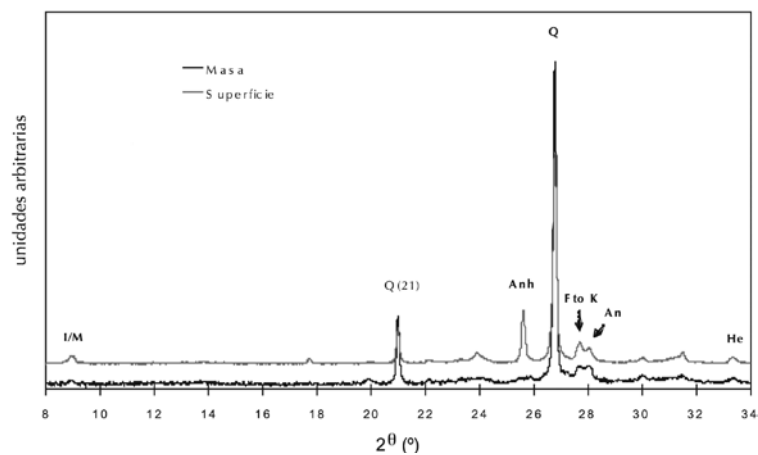


Figura 2. Difractogramas de los ladrillos cocidos en masa y en superficie (Q: Cuarzo; I/M: Illita/Mica Moscovita; An: Anortita; Anh: Anhidrita; FtoK : Feldespato potásico (microclina, sanidina, ortoclase); He: Hematites)

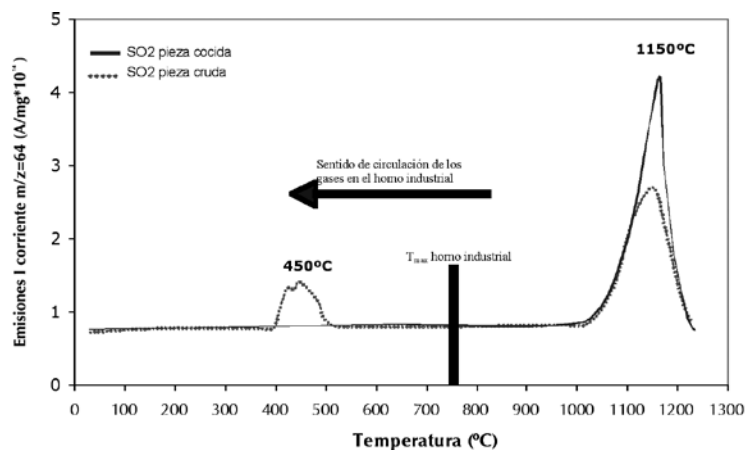


Figura 3. Emisiones de azufre ( $\text{SO}_2$ ) hasta la temperatura máxima de  $1250^\circ\text{C}$ . Ensayo realizado en el equipo TG-DSC.

TABLA III. CONTENIDO DE AZUFRE TOTAL (PORCENTAJE EN PESO) EN LA COMPOSICIÓN DEL MATERIAL FABRICADO Y DEL COMBUSTIBLE UTILIZADO.

Muestra	Contenido de azufre total (%)
Composición de ladrillo crudo	$0,38 \pm 0,01$
Composición de ladrillo cocido	$0,50 \pm 0,01$
Coque micronizado	$5,8 \pm 0,1$

el proceso de cocción presenta una adsorción neta de azufre. Esta retención es muy importante desde el punto de vista medioambiental, porque en el caso estudiado reduce notablemente (al menos un 50%) las emisiones del horno con respecto a las que cabría esperar si no se produjese este fenómeno.

Debido a la importancia cuantitativa de esta adsorción durante el tratamiento térmico del material, se consideró interesante profundizar un poco más para conocer los procesos físico-químicos de emisión-adsorción de compuestos de azufre que tienen lugar durante la cocción de los ladrillos.

#### 4.1.3. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE EMISIÓN-ADSORCIÓN DE AZUFRE EN EL HORNO.

Se han estudiado las estructuras cristalinas en los ladrillos crudos y cocidos. En concreto se han analizado dichas estructuras en toda la masa y en las superficies de las caras externas de los mismos, dado que es la zona más expuesta a la atmósfera del horno, y por tanto en la que cabe esperar que se produzcan, o al menos en mayor intensidad, las reacciones químicas entre el material procesado y los gases presentes en la atmósfera del horno.

En la Figura 1 y en la Figura 2, se detallan los difractogramas obtenidos, a partir de los cuales se ha podido realizar una cuantificación de las diferentes estructuras cristalinas presentes en los ladrillos crudos y cocidos, en masa y en la superficie. En el análisis se observa, que la composición cruda presenta un elevado contenido en carbonatos, en forma de calcita y dolomita, que durante el ciclo térmico se descomponen. El óxido de calcio liberado reacciona mayoritariamente con la sílice y la alúmina en estado amorfo, procedente de la deshidroxilación de los minerales arcillosos, formándose un silico-aluminato de calcio (anortita), aunque se observa la presencia de cantidades significativas de CaO sin reaccionar.

TABLA IV. RESULTADOS DEL BALANCE DE AZUFRE AL HORNO ESTUDIADO.

Corrientes		Caudal másico	
		(Kg. azufre/h)	(%)
Entrada	Material crudo	61	80
	Coque de petróleo	16	20
Salida	Material cocido	67	87
	Humos	7	9
	Resto (por diferencia)	3	4

Con respecto a los compuestos de azufre, se observa que en la composición cruda sólo se detecta la presencia de sulfuros (pirita). No obstante, el porcentaje de pirita presente en la composición ( $0,20 \pm 0,05$  % en peso) no justifica el contenido de azufre presente en la composición de partida (Tabla II), por lo que deben de haber especies de azufre no cristalinas y/o de baja cristalinidad. En el ladrillo cocido se aprecia una gran diferencia entre la composición en masa y superficial. En efecto, mientras que en la composición en masa no se detectan estructuras cristalinas de azufre, en la superficie se aprecia una elevada formación de sulfato de calcio anhidro (anhidrita). La interpretación más probable es que esta anhidrita se ha podido formar a partir del óxido de calcio sin reaccionar (en torno a un 5% en peso) que es capaz de reaccionar en la superficie del ladrillo con el azufre presente en la atmósfera del horno. Se ha comprobado en varias muestras de ladrillos que esta cristalización sólo se presenta de forma significativa en la superficie de los mismos, este hecho se puede justificar por razones cinéticas, dado que la reacción en el interior del ladrillo requeriría la difusión de los compuestos gaseosos de azufre ( $\text{SO}_2$  y/o  $\text{SO}_3$ ) a través de la estructura porosa del mismo, proceso mucho más lento que la reacción gas-sólido en la zona superficial.

Para completar el trabajo, se realizó un estudio de emisión de compuestos volátiles durante el tratamiento térmico, utilizando el equipo TG-DSC descrito anteriormente, que permite determinar en qué forma se encuentra el azufre en la muestra estudiada.

En las Figura 3 se muestran los resultados obtenidos para el ladrillo crudo y cocido durante un ciclo de laboratorio, realizado en un horno discontinuo eléctrico. En la misma figura se indica la temperatura máxima de cocción y el sentido de circulación de los gases en el horno industrial, como ayuda para poder interpretar los fenómenos que tiene lugar en el horno industrial a partir de los resultados obtenidos en el laboratorio. El análisis mediante espectrometría de masas y de infrarrojos ha permitido determinar que la especie de azufre emitida mayoritariamente en todos los casos es el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ , con un valor m/z de 64).

De los resultados de emisión en la pieza cruda se deduce que el azufre contenido en el ladrillo se encuentra en forma de pirita y sulfato de calcio, ya que estos dos compuestos presentan un intervalo de temperaturas característico en el cual se produce su descomposición,  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  y  $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ , respectivamente; lo que permite su identificación por esta técnica. Aunque estos resultados pueden parecer contradictorios con los obtenidos mediante difracción de rayos X (Figura 1) donde no se detectaba la presencia de sulfatos, esto puede ser debido a que el sulfato de calcio sea amorfo, como ocurre cuando se forma por deshidratación del yeso (20), y/o que se encuentre en una proporción inferior al límite de detección del equipo de difracción utilizado. Cuando se analizan los resultados de emisión en la pieza cocida (Figura 3), se aprecia que el azufre adsorbido por la pieza se encuentra en forma de sulfato de calcio (anhidrita). Esta fase, resultante de la reacción del  $\text{SO}_2$  con el óxido de calcio en atmósfera oxidante, es estable térmicamente hasta temperaturas del orden de  $1150^\circ\text{C}$ , muy superiores a la temperatura de trabajo del horno estudiado ( $850^\circ\text{C}$ ), por lo que no se produce la reemisión del azufre adsorbido.

De ello se deduce que la temperatura máxima de cocción es lo suficientemente baja, como para que los sulfatos presentes

en las materias primas crudas y los sulfatos formados dentro de horno por adsorción del azufre presente en la atmósfera del horno no se descompongan térmicamente, y queden retenidos en el producto cocido. De acuerdo con esta interpretación, la presencia de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera del horno se debe al azufre presente en el coque de petróleo y a la descomposición de sulfuros de la materia prima, puesto que a la temperatura máxima de cocción del horno industrial los sulfatos no se descomponen térmicamente. Este hecho se comprobó estudiando la emisión de volátiles simulando un ciclo industrial (temperatura-tiempo) en el equipo TG-DSC. Los resultados se detallan en la Figura 4, en la que se aprecia que la emisión de óxidos de azufre se debe únicamente a la descomposición de sulfuros (pirita). (21)

A partir de estos resultados y teniendo en cuenta el sentido de circulación de los gases en el horno industrial (de mayor a menor temperatura), el  $\text{SO}_2$  generado por descomposición de sulfuros ( $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ) es muy improbable que se adsorba de forma significativa en las piezas dado que la zona de adsorción en composiciones cálcicas se encuentra en la zona entre  $600\text{-}800^\circ\text{C}$  según las fuentes bibliográficas consultadas (22)(23)(24). Por lo que, desde un punto de vista práctico, parece difícil evitar su emisión por medidas primarias dado que estos gases alcanzan rápidamente la chimenea del horno.

Por todo ello, se deduce que el incremento de azufre en las piezas cocidas debe proceder mayoritariamente del  $\text{SO}_2$  generado a partir del azufre contenido en el coque de petróleo, que se introduce en el horno en los quemadores de la zona de alta temperatura del horno (superiores a  $600^\circ\text{C}$ ).

#### 4.1.4. MEDIDAS PRIMARIAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES.

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente las posibilidades de reducción de las emisiones de azufre por medidas primarias pueden orientarse en las siguientes vías de actuación: favorecer los fenómenos de adsorción en el horno, reducir o eliminar las materias primas que aportan azufre en forma de pirita, reducir o suprimir el uso de coque de petróleo como combustible y/o utilizar coque de petróleo con un menor contenido en azufre. De ellas, las acciones prioritarias son, obviamente, las que se centran en actuar

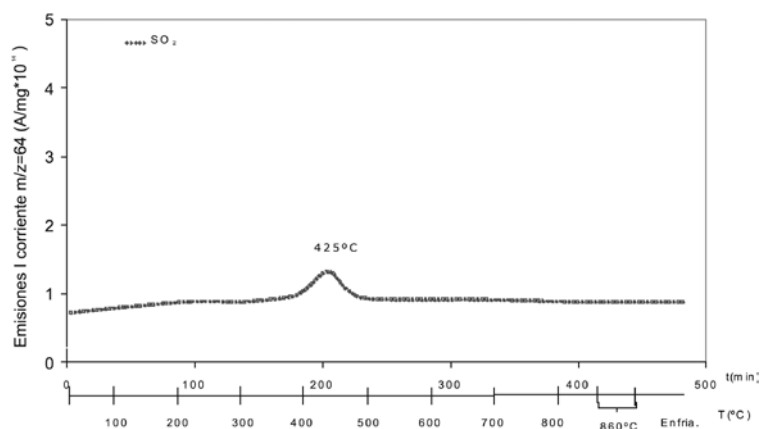


Figura 4. Emisiones de azufre ( $\text{SO}_2$ ) durante un ciclo temperatura-tiempo similar al industrial hasta una temperatura máxima de  $860^\circ\text{C}$ . Ensayo realizado en el equipo TG-DSC.

sobre el combustible, puesto que es el factor que contribuye en mayor medida a las emisiones de azufre. De hecho, a partir de los datos del balance de azufre se ha podido constatar que las emisiones originadas por el azufre contenido en las materias primas, por sí solas, no provocarían un incumplimiento de los valores límite de emisión.

No obstante, en el escenario actual, la opción de utilizar el coque de petróleo parece que es la opción más conveniente, puesto que el coste de fabricación en este tipo de productos es un factor decisivo. Aunque la implantación de las medidas propuestas no debe descartarse si cambia el entorno técnico-económico.

## 4.2. Estudio del sistema de depuración

A pesar del notable efecto de retención de  $\text{SO}_2$  alcanzado por adsorción sobre las propias piezas, las emisiones gaseosas del horno estudiado superan ligeramente los valores límite de  $\text{SO}_2$  establecidos por el organismo medioambiental competente, y no parece viable reducirlas por debajo de este valor utilizando sólo medidas primarias, si no se actúa sobre el combustible. Dado que esta opción quedó descartada por la empresa por las razones comentadas, se consideró necesario instalar un sistema de depuración de las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

### 4.2.1. DISEÑO DEL SISTEMA DE DEPURACIÓN.

De las diferentes técnicas de eliminación de  $\text{SO}_2$  se ha elegido un sistema de depuración que adiciona hidróxido cálcico como reactivo y un filtro de mangas como sistema de separación sólido-gas para depurar las partículas. La selección se realizó fundamentalmente por dos razones: i) este sistema presenta la ventaja de ser un proceso totalmente vía seca, y ii) los filtros de mangas son una tecnología conocida por la empresa y que presenta elevados rendimientos en la captación de partículas sólidas.

A partir de los datos de caracterización de las corrientes de gases y teniendo en cuenta los criterios de diseño para estas instalaciones (25) se construyó e instaló el sistema que se esquematiza en la Figura 5.

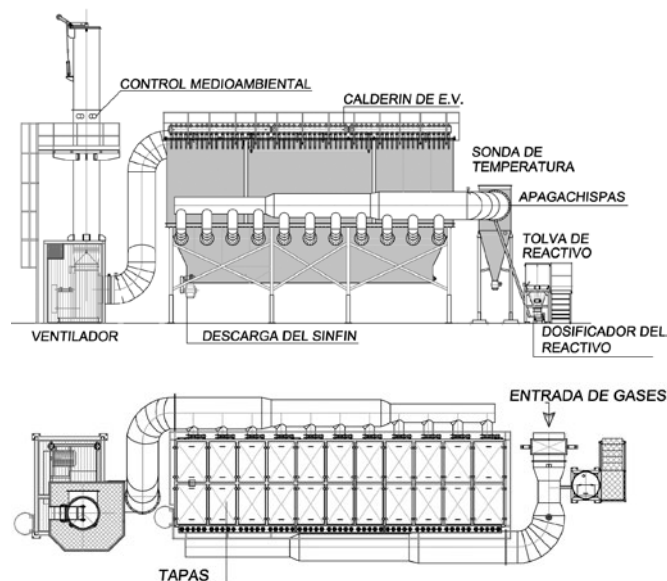


Figura 5. Esquema básico del sistema de depuración desarrollado (vistas de alzado y planta).

Las particularidades más importantes introducidas en el diseño de la instalación objeto de estudio, con respecto a una convencional, se indican a continuación:

Necesidad de instalar un sistema de acondicionamiento de la temperatura de la corriente de entrada de gases a depurar. Tiene como finalidad mantener dicha temperatura por encima de la temperatura de rocío de los contaminantes ácidos (sobre  $140^{\circ}\text{C}$ ), para prevenir efectos de corrosión e inferior a la temperatura máxima de operación de las mangas (sobre  $180^{\circ}\text{C}$ ), por lo que para satisfacer ambas condiciones se estableció un intervalo de trabajo entre  $150$  y  $160^{\circ}\text{C}$ . Para ello, el sistema está provisto de un quemador encargado de aumentar la temperatura de la corriente cuando ésta se sitúa por debajo de la temperatura de consigna, y una válvula de entrada de aire ambiente encargada de disminuir la temperatura cuando se encuentra por encima del intervalo fijado.

Debido a que se utiliza un combustible sólido, se ha instalado un sistema de seguridad (denominado en el argot industrial "apagachispas") para la retención de las posibles partículas incandescentes que pueda arrastrar la corriente, y evitar daños e incluso el incendio de las mangas filtrantes.

Dado el riesgo de incendio derivado del uso de coque de petróleo, también por criterios de seguridad el filtro de mangas instalado no es de una única cámara sino de tipo modular distribuido en celdas, que pueden aislarse totalmente en caso de necesidad. Teniendo presente la temperatura y la composición de la corriente gaseosa se instalaron mangas de Nómex teflonado.

El reactivo adsorbente se alimenta al sistema de depuración desde una tolva de almacenamiento situada junto a la entrada de gas a depurar en el filtro de mangas. Dicha tolva está equipada con una sonda de nivel, un vibrador y una válvula dosificadora que permite regular el caudal másico de reactivo suministrado al sistema de depuración.

### 4.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL REACTIVO Y DEL RESIDUO OBTENIDO EN EL FILTRO DE MANGAS.

El reactivo utilizado en el sistema de depuración ha sido hidróxido de calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . La caracterización del reactivo y del residuo ha consistido en la realización de un análisis granulométrico y mineralógico de ambos materiales.

En la Tabla V se compara el análisis granulométrico del reactivo y del residuo obtenido en el sistema de depuración cuando éste trabaja a una dosificación de  $38,7 \text{ kg de } \text{Ca}(\text{OH})_2/\text{h}$ . En ella se puede apreciar que en la muestra residuo, hay un mayor número de partículas finas, lo que puede atribuirse a los sulfatos formados en el proceso de depuración y a la retención de partículas finas procedentes de los inquemados del coque de petróleo utilizado como combustible. No obstante las diferencias no son muy acusadas debido probablemente al exceso de reactivo utilizado (ratio estequiométrico 2,1).

En la Figura 6 se comparan los resultados obtenidos por difracción de rayos X para las muestras del reactivo y del residuo del filtro de mangas, identificándose las fases Portlandita (Por), anhídrita (Anh) y calcita (Ca) de composición química,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$ , respectivamente. En dicha figura se puede apreciar que la anhídrita formada, por reacción con el hidróxido de calcio, posee una cristalinidad baja debida a que probablemente presente un tamaño de cristal muy pequeño, este fenómeno provoca además un ensanchamiento del pico de difracción. Además, se puede

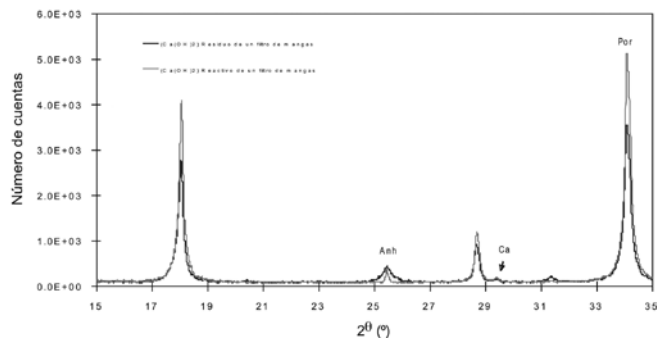


Figura 6. Diffractogramas de la muestra de reactivo y de residuo del filtro de mangas (Portlandita)

observar que en la muestra residuo aún queda una proporción elevada de hidróxido de calcio, esto es debido a que para alcanzar elevados rendimientos es necesario trabajar con una cantidad de reactante superior a la estequiométrica (esta muestra se corresponde con el ensayo efectuado a un ratio estequiométrico de 2,1). La calcita (CaCO<sub>3</sub>) presente se puede atribuir a una carbonatación del hidróxido de calcio, siendo el porcentaje reducido pero similar en ambas muestras.

4.2.3 RENDIMIENTO DEL SISTEMA DE DEPURACIÓN ESTUDIADO Y COMPARACIÓN CON LOS REQUISITOS LEGALES.

Para poder calcular el rendimiento en la captación de SO<sub>2</sub> en el sistema de depuración, se ha realizado una caracterización de las emisiones del sistema de depuración alimentando diferentes dosis de reactivo. En la Tabla VI se resumen los resultados de la emisión de SO<sub>2</sub> para las diferentes dosificaciones estudiadas, así como los rendimientos calculados.

TABLA VI. CONCENTRACIÓN DE SO<sub>2</sub> SEGÚN LA DOSIFICACIÓN DE REACTIVO EN EL SISTEMA DE DEPURACIÓN.

Dosificación de reactivo (kg Ca(OH) <sub>2</sub> /h)	Ratio estequiométrico	Concentración final SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> al 18% O <sub>2</sub> )	Rendimiento (%)	
			Variación	Valor medio
27,2	1,5	205 ± 34	25-44	35
38,7	2,1	149 ± 24	46-60	53
48,0	2,6	92 ± 11	67-75	71

TABLA VII. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON OTRAS REFERENCIAS.

Referencia	Contaminante (mg/m <sup>3</sup> al 18% O <sub>2</sub> )		Rendimiento de desulfuración (%)	Pérdida de carga (mmH <sub>2</sub> O)
	Partículas	SO <sub>2</sub>		
BREF de la industria cerámica	< 20	< 500 (*)	7 - 80	-
Plan de Calidad de aire Bailén	< 50	< 400	60-80	100 - 400
AAI - MÁRQUEZ	< 26	< 260	-	-
Filtro estudiado al rendimiento máximo obtenido	< 20	< 100	67 - 75	35 - 55

(\*) Si el contenido de azufre en las materias primas es ≤0,25%, como es el caso de la instalación estudiada.

TABLA V. VALORES DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS DISTRIBUCIONES 90, 50 Y 10% DE LAS PARTÍCULAS.

Muestra	d <sub>10</sub> (µm)	d <sub>50</sub> (µm)	d <sub>90</sub> (µm)
Reactivo de un filtro de mangas	2,4	12,5	33,2
Residuo de un filtro de manga	2,0	10,9	29,1

Los resultados obtenidos indican que en el sistema implantado se pueden obtener rendimientos en la captación de SO<sub>2</sub> de hasta el 75%, con la dosificación máxima que permite el equipo. Aunque, utilizando dosis superiores a las estudiadas este rendimiento es previsible que pueda alcanzar valores máximos ligeramente superiores, del orden del 80%.

Finalmente en la Tabla VII se compara los resultados obtenidos con el filtro estudiado y los valores recogidos en los siguientes documentos técnicos y legales: Plan de Mejora de Calidad de Aire del municipio de Bailén (8), el documento BREF sobre la industria cerámica (1) y la AAI concedida a la empresa estudiada (19).

De los valores recogidos en la tablas se observa que el equipo estudiado alcanza un rendimiento elevado en la depuración de SO<sub>2</sub> (67-75%) cercano a los valores superiores indicados en la bibliografía para estos sistemas (30-80%), y que permite cumplir el valor límite de emisión más restrictivo exigidos en la AAI concedida a la empresa estudiada, con unas pérdidas de carga inferiores a los valores habituales recogidos en la bibliografía.

## 5. CONCLUSIONES

En el estudio de emisiones atmosféricas del horno estudiado, que utiliza coque de petróleo como combustible, se ha observado que el contaminante más crítico para cumplir los requisitos legales es la emisión de compuestos de azufre.

Se ha realizado un balance de azufre al horno observándose que el contenido y el caudal másico de azufre en el material cocido son superiores a los valores obtenidos en el material crudo, por lo que el producto presenta una adsorción neta de azufre. El estudio de los fenómenos físico-químicos responsables de esta adsorción de compuestos de azufre en la etapa de cocción ha permitido determinar que la presencia de SO<sub>2</sub> en la atmosfera del horno se debe, al azufre presente en el coque de petróleo y a la descomposición de sulfuros de la materia prima. No obstante, el SO<sub>2</sub> generado por descomposición de sulfuros es muy improbable que se adsorba de forma significativa en las piezas, y debe emitirse mayoritariamente por chimenea. Por ello, el incremento de azufre en las piezas cocidas debe proceder mayoritariamente del SO<sub>2</sub> generado a partir del azufre contenido en el coque de petróleo, que se retiene por reacción con el óxido de calcio libre presente en los ladrillos para formar anhídrido (CaSO<sub>4</sub>), que es estable térmicamente a la máxima temperatura de cocción. Esta retención, que por razones cinéticas tiene lugar preferentemente sobre la superficie externa de los ladrillos, es muy importante desde el punto de vista medioambiental, porque en el caso estudiado reduce notablemente (del orden del 50%) las emisiones del horno con respecto a las que cabría esperar si no se produjese este fenómeno, aunque insuficiente para cumplir con los valores límite de emisión.

Las posibilidades de reducción de las emisiones de azufre basándose en medidas primarias se centrarían en: favorecer los fenómenos de adsorción en el horno, reducir o eliminar las materias primas que aportan azufre en forma de piritita, reducir o suprimir el uso de coque de petróleo como combustible y/o utilizar coque de petróleo con un menor contenido en azufre. De acuerdo con los resultados obtenidos las acciones prioritarias son las que se orientan a actuar sobre el combustible, puesto que es el factor que contribuye en mayor medida a las emisiones de azufre. No obstante, por razones económicas, en los últimos años la opción de utilizar el coque de petróleo es una de las más implantadas a nivel industrial para este tipo de producto. Aunque la adopción de las medidas primarias propuestas no debe descartarse si cambia el entorno técnico-económico.

Se ha diseñado, implantado y puesto a punto un sistema de depuración de las emisiones de azufre (SO<sub>2</sub>) basado en la adición de hidróxido cálcico a la corriente a depurar, para formar sulfato cálcico, y en un filtro de mangas como sistema de separación sólido-gas, que presenta una serie de particularidades. Entre ellas cabe destacar la relativas a la seguridad, así se incorporó un sistema de acondicionamiento de la temperatura para evitar condensaciones ácidas, y para minimizar el riesgo de incendios se ha instalado un sistema de separación de partículas incandescentes y el filtro se ha dividido en celdas.

La caracterización del reactivo y de los residuos generados ha permitido conocer que el hidróxido cálcico elimina los compuestos de azufre mediante la formación de sulfato cálcico (anhídrido). Los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización de las emisiones gaseosas depuradas indican que optimizando la dosificación de reactivo se alcanza un

rendimiento elevado (sobre el 75%) cercano a los valores superiores indicados en la bibliografía para estos sistemas (30-80%), y que permite cumplir los límites de emisión más restrictivos exigidos a esta actividad, con unas pérdidas de carga relativamente bajas.

## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IPTS. EUROPEAN COMMISSION. *Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry*. Sevilla: IPTS, August 2007. (<http://eippcb.jrc.es>).
2. GONZÁLEZ, I. et al. A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations. *App. Clay Sci.*, 22, 1-7, 2002.
3. GONZÁLEZ, I.; GALÁN, E.; MIRAS, A. Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain). Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values. *App. Clay Sci.*, 32, 153-171, 2006.
4. GARCÍA-TEN, J. et al. Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing. *J. ceram. proc. res.*, 7(1), 75-82, 2006.
5. GALÁN, E. et al. Fuentes de F, Cl y S en arcillas utilizadas en la industria cerámica de Bailén (Jaén). En: Zapatero, J.; Ramón, A.J.; Moya, M. (Eds.) *Integración Ciencia-Tecnología de las arcillas en el contexto tecnológico-social del nuevo milenio*. Málaga: Sociedad Española de Arcillas (SEA), 2000., pp. 59-68.
6. DONDI, M.; ERCOLANI, G.; FABBRI, B. Cessione di fluoro, zolfo e cloro nella produzione di laterizi in Italia. *L'industria dei laterizi*, 48, 351-362, 1997.
7. MONFORT, E. et al. Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile. *Appl. clay sci.*, 38, 250-258, 2008.
8. DECRETO 31/2006, de 14 de febrero, por el que se aprueba el plan de mejora de la calidad del aire en el municipio de Bailén. BOJA núm. 56/2006, de 23 de marzo.
9. MORO, E.; MONFORT, E.; GOMAR, S.; CELADES, I.; MÁRQUEZ, E. Depuración de emisiones ácidas en un horno de ladrillos que usa coque de petróleo como combustible. *Técnica Cerámica*, 362, 2-10, 2008.
10. UNE ISO 15713: 2007. Emisiones de fuentes estacionarias. Muestreo y determinación del contenido de fluoruros gaseosos.
11. UNE EN 1911-1: 1998. Emisiones de fuentes estacionarias. Método manual de HCl. Parte 1, 2 y 3.
12. UNE-EN 14791: 2006. Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración másica de dióxido de azufre. Método de referencia.
13. GAZULLA, M.F. et al. Sulphur determination in geological samples based on coupled analytical techniques: Electric furnace-IC and TGA-EGA. *Geostand. Geanal. Res.*, 33 (1), 71-84, 2009.
14. PARSONS, A.J. et al. Evolved gas analysis (EGA) of brick clays. *J. Therm. Anal.*, 48 (1), 49-62, 1997.
15. MORGAN D. J. Simultaneous DTA-EGA of minerals and natural mineral mixtures. *J. Therm. Anal. calor.* 12 (2), 245-263, 1977.
16. XIE W.; PAN W. Thermal characterization of materials using evolved gas analysis. *J. Therm. Anal. calor.* 65 (3), 669-685, 2001.
17. MACIEJEWSKI M., et al. Novel pulse thermal analysis method and its potential for investigating gas-solid reactions. *Thermochim. Acta*, 295 (1), 167-182, 1997.
18. KAPSCHE, E.; HOLLERING, M. (Eds.) *Hyphenated techniques in thermal analysis*. Selb: NETZSCH, 2000.
19. RESOLUCIÓN de 13 de marzo de 2007 de la Delegación Provincial de la Consejería de Medio Ambiente de Jaén relativa a la solicitud de Autorización Ambiental Integrada presentada por Herederos Márquez Villar S.L. (AAI/JA/030)
20. BROWN, M.; GALLAGHER, P. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials*. Amsterdam: Elsevier, 2003.
21. GÓMEZ, M.P. et al. Utilización de técnicas acopladas de análisis TG-DSC-FTIR-MS en la caracterización de arcillas y composiciones cerámicas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. Cuantificación de compuestos de carbono. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 46(5), 259-266, 2007.
22. BROWNELL, W.E. Retention of sulfates by fired clay products. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(4), 179-183, 1960.
23. PAULS, N. Reduction of sulfur oxide emissions during firing in tunnel kilns by additives in the raw material. En: *Zi-annual: annual for the brick and tile, structural ceramics and clay pipe industries 1998*. Wiesbaden: Bauverlag, 1998., pp. 117-129.
24. JUNGE, K. Reduction of sulphur emissions in the thermoreactor. En: KOKOT, C. (Ed.) *1992 Zi-jahrbuch: jahrbuch fur die ziegel-, baukeramisch- und steinzeugrohren-industrie*. Wiesbaden: Bauverlag, 1992., pp. 32-46.
25. MALLOL, G. et al. Combustion gas cleaning in the ceramic tile industry. Technical guide. En: *XXI Congrès mondial du gaz*. Niza (Francia) 6-9 de Junio 2000.

Recibido: 26-2-2010

Aceptado: 11-9-2010