XXVII.- RECUPERACIÓN DE PRODUCTOS Y CALOR EN LA INDUSTRIA PAPELERA

pfernandezdiez.es

Procesos de pulpa	*1003*
Proceso de sulfato: Licor blanco, negro, verde	*1004*
Filtros de licor verde, de sedimentos (dregs), y de licor blanco	*1007*
Capacidad de una unidad recuperadora de una fábrica de pulpa	*1009*
Flujos en el proceso Kraft de la caldera recuperadora	*1010*
Diagrama del proceso de la planta de energía Kraft Ahlholmens	*1010*
Sistema de distribución de aire	*1011*
Distribución y combustión del licor negro en el hogar:	*1012*
Reacciones de reducción y oxidación del S en el lecho de fundido, y sistema de alimentación de aire	*1013*
Características de diseño de la caldera	*1014*
Características térmicas de la caldera	*1014*
El licor negro como combustible	*1020*
Emisiones: de NO_x y SO_2	*1022*
Cenizas procedentes de arrastres, y de efluvios	*1023*
Evolución del diseño de la caldera recuperadora de licor negro	*1024*
Caldera Tomlinson con uno y dos calderines	*1024*
Consideraciones de diseño para calderas recuperadoras	*1028*
Diseño del hogar	*1028*
Disposición de la bóveda superior o nariz del hogar	*1029*
Pantalla de hogar, superficie de convección, sobrecalentador, banco de caldera y economizador	*1030*
Sistemas auxiliares de la caldera recuperadora	*1033*
Evaporadores de licor negro: en ciclón y en cascada	*1033*
Oxidación del licor negro	*1036*
Calderas recuperadoras de licor negro	*1036*
Quemadores de licor negro: oscilador y barrido vertical limitado (LVS)	*1037*
Sistemas de ceniza	*1038*
Aire comburente	*1040*
Limpieza de las portillas, humos y limpieza de cenizas	*1042*
Sistema de combustible auxiliar	*1043*
Sistema de licor verde	*1044*
Caldera recuperadora del proceso de sosa	*1045*
Caldera recuperadora para licor de fibras no leñosas	*1046*
Procesos de sulfito: sodio, magnesio, calcio y amoníaco	*1047*
Pulpa de magnesio: proceso recuperador, combustión del licor de magnesio y absorción del SO_2	*1048*
Recolección de gases olorosos en las líneas de fibras, planta de evaporación y en la caldera de recuperación GOL	*1050*
Recolección en la planta de licor blanco	*1051*
Calderas de gases olorosos:	*1051*
Calderas de gases de bajo volumen y alta concentración (GOS, LVHC)	*1051*
Calderas de gases de gran volumen y baja concentración (GOL, HVLC)	*1051*
Recolección de gases diluidos para la incineración en la caldera de recuperación	*1052*
Recolección e incineración de gases olorosos (concentrados y débiles) en el horno de cal	*1053*
Anexo.- Desarrollo de gasificadores de licor negro	*1056*
Referencias	*1059*

La mitad del vapor y de la energía eléctrica consumida por la industria de la pulpa y del papel se generan a partir de combustibles que son subproductos de los propios procesos de pulpa y pasta de papel; los principales combustibles utilizados son el licor de pulpa agotado, la madera y cortezas.

El poder calorífico de los sólidos del licor de pulpa agotado es una fuente de combustible fiable para la producción de vapor para generación eléctrica y para su utilización como fluido termodinámico en procesos. Una gran parte del vapor requerido por las fábricas de pulpa se produce en calderas recuperadoras de calor y de productos químicos, altamente especializadas. El resto se suministra por calderas diseñadas para quemar carbón, aceite, gas y biomasa.

XXVII.1.- PROCESOS DE PULPA

La producción de pulpa se resume en los siguientes procesos principales: $\begin{cases} \text{- } de\ sulfato = 80\% \\ \text{- } de\ sulfito = 2{,}5\% \\ \text{- } semiquímico = 7{,}2\% \\ \text{- } mecánico = 9{,}9\% \end{cases}$

PROCESO DE SULFATO.- Es el proceso de pulpa que predomina en USA, y tiene al sulfato de Na, como producto químico de aporte. El papel producido mediante este proceso, era tan fuerte y duro, en comparación con el obtenido por otros procesos alternativos, que se le asignó el nombre de Kraft; es un proceso de fabricación de pulpa alcalina, como también lo es el proceso de sosa que toma su denominación por el uso del carbonato de sodio Na_2CO_3, (ceniza de sosa).

En el proceso Kraft, el diagrama de flujo representado en la Fig XXVII.1, muestra la relación entre la caldera recuperadora y el total de la fabricación de pulpa y papel.

Este proceso comienza alimentando un digestor con $\begin{cases} \text{- } virutas\ de\ madera,\ ó \\ \text{- } un\ material\ fibroso\ no\ leñoso \end{cases}$

Las virutas se calientan con vapor y cuecen en una solución acuosa de $\begin{cases} \text{- } hidróxido\ sódico\ (NaOH) \\ \text{- } sulfuro\ de\ sodio\ (Na_2S) \end{cases}$ conocida como ***licor blanco***, que tiene lugar en el digestor.

Una vez cocida, la pulpa se separa por vacío del *licor* residual, mediante una serie de secadores de tambor, que desplazan este *licor* con una dilución mínima.

A continuación, para retirar los nódulos y los pequeños haces fibrosos no separados, se tamiza y limpia la pulpa, para producir la fibra que se utiliza en los productos finales de pulpa y papel.

El ***licor negro*** que ha escurrido la pulpa y ha salido de los lavadores, es una solución acuosa que contiene lignitos de madera, materia orgánica (combustible) y compuestos inorgánicos oxidados en el proceso de cocción; en él existe una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos en proporción $13 \div 17\%$ de sólidos, constituida por $\begin{cases} \text{- } la\ mitad\ de\ la\ materia\ sólida\ presente\ en\ la\ madera \\ \text{- } los\ elementos\ químicos\ añadidos\ durante\ la\ cocción \end{cases}$

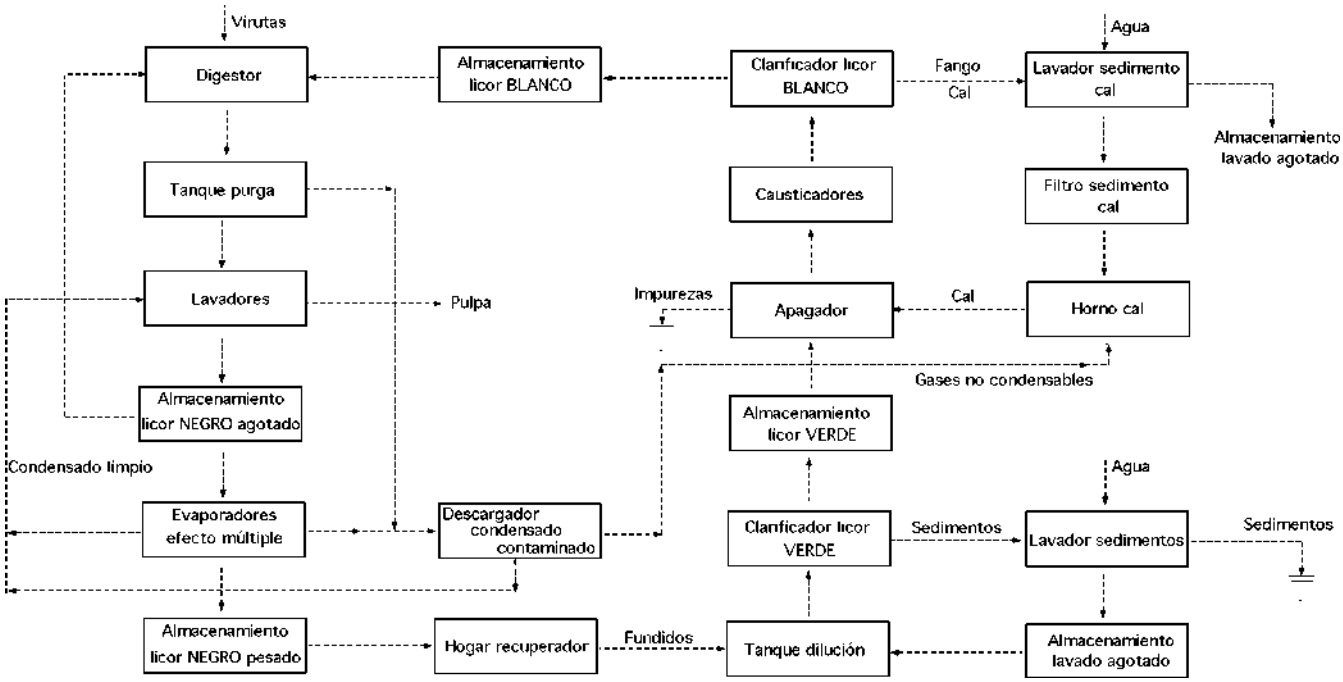


Fig XXVII.1.- Diagrama Kraft, sulfato de Na

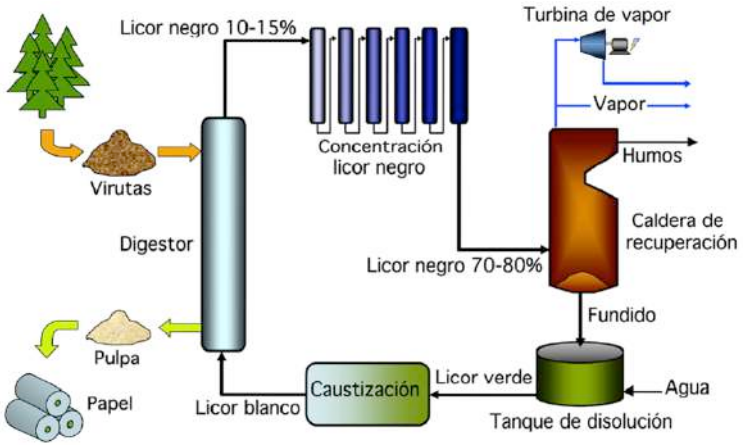


Fig XXVII.2.- Procesos de los licores blanco, verde y negro

Aproximadamente 2/3 de la materia sólida presente en el *licor negro* es materia orgánica y el resto son sales inorgánicas que están enlazadas a la materia orgánica

El *licor negro* se procesa mediante un ciclo Kraft, cuyas operaciones comprenden la:

- *Evaporación*
- *Combustión de materiales orgánicos*
- *Reducción de los componentes inorgánicos agotados*
- *Reconstitución del licor blanco*

Tabla XXVII.1.- Análisis del licor negro

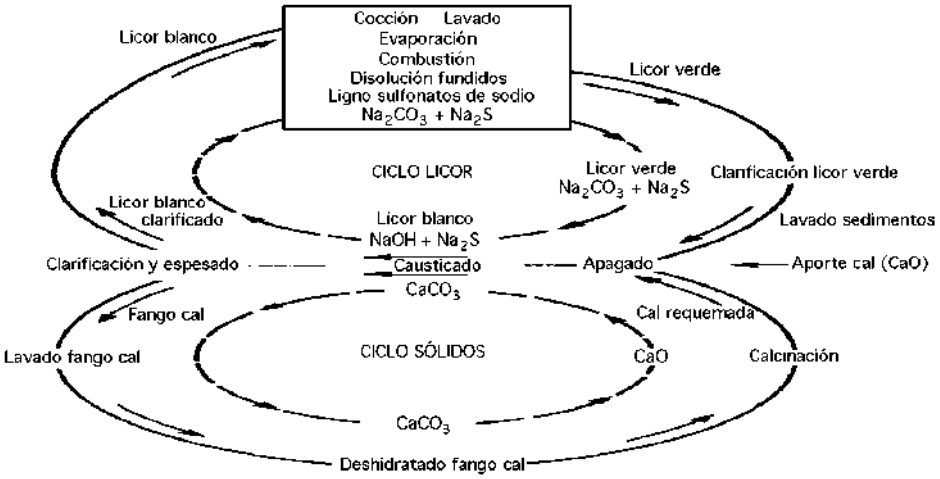
Elemento	*Na*	*S*	*H_2*	*C*	*O_2*	*K*	*Cl*	*Inertes*	*Total*
Sólidos secos, % en peso	*19,1*	*4,76*	*3,5*	*35,93*	*35,2*	*1,02*	*0,12*	*0,24*	*100*

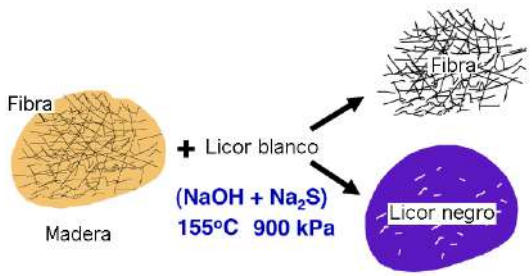
El *licor negro* está constituido por componentes $\begin{cases} - \textit{ orgánicos} \\ - \textit{ inorgánicos} \end{cases}$ que reaccionan con el O_2 alimentado en el lecho del hogar, por un sistema de distribución de aire; sus principales componentes inorgánicos son: Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_2S, $Na_2S_2O_3$

El hogar de la caldera recuperadora se diseña para la combustión de la materia orgánica del *licor negro*, mientras que la inorgánica oxidada se reduce en el lecho situado en la solera del hogar, de forma que la $\begin{cases} - \textit{ materia orgánica se quema en el hogar generando vapor} \\ - \textit{ fracción inorgánica se recupera en forma de fundido} \end{cases}$

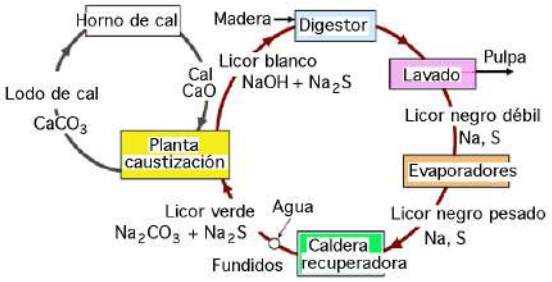
El fundido sufre otras transformaciones durante el proceso de causticación para recuperar los productos químicos necesarios para la cocción

Los productos inorgánicos fundidos en el lecho se descargan hacia un tanque y se disuelven para formar un ***licor verde***, siendo sus productos químicos activos el Na_2CO_3 y el Na_2S.





Proceso de pulpa Kraft



Proceso de recuperación Kraft

Fig XXVII.3.- Ciclos del proceso Kraft

El *licor verde* contiene $\begin{cases} C_{\textit{inquemado}} \\ \textit{Impurezas inorgánicas} \end{cases}$ procedentes de los materiales fundidos, principalmente compuestos de Ca y Fe; el sedimento insoluble se elimina mediante el espesamiento y de-

cantación del li*cor verde*, que se bombea al apagador, proceso que se conoce como *clarificación*.

Los sedimentos se bombean fuera del clarificador como un lodo concentrado. La operación incluye el lavado de los sedimentos con agua, antes de proceder a su vertido en la zona citada; el agua de lavado contiene un producto químico de Na que se conoce como *loción pobre*.

El *licor verde* clarificado y la cal CaO se llevan al apagador, en donde la alta temperatura y agitación provocan un rápido apagado de la cal, que pasa a hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$. El *licor* que sale del apagador fluye hacia unos tanques de agitación, que facilitan se complete la lenta reacción de causticación, convirtiendo el carbonato de sodio en hidróxido de sodio NaOH, sosa activa.

En el proceso de causticación, la cal viva y otras impurezas que no se mantienen en la suspensión de *licor,* se extraen del apagador mediante un tornillo clasificador y constituyen un residuo sólido del proceso en forma de arenilla; el volumen total de estos equipos es del orden de 600 m^3.

La causticación y el horno de cal comprenden en su conjunto lo que se conoce como planta de *licor blanco* de una fábrica de pulpa. El proceso principal es l*a limpieza y causticación del licor verde recuperado de la caldera de recuperación para producir licor blanco; el horno de cal permite recuperar la cal utilizada en la causticación*

El carbonato cálcico $CaCO_3$ formado en la reacción de conversión, precipita durante la operación de causticación para formar una lechada de cal en suspensión que se clarifica de modo similar a la clarificación del *licor verde*, o mediante filtros presurizados, para eliminar el precipitado de $CaCO_3$ y proporcionar un *licor blanco*, limpio para la cocción, que se filtra a presión para facilitar su separación de la lechada de cal, la cual se lava para retirar los productos químicos de Na, que pueden favorecer aglutinaciones y emisiones del horno, y más tarde se filtra de nuevo para obtener la consistencia deseada para la alimentación del horno.

- Filtros de licor verde.- En ellos se separan los sedimentos sólidos suspendidos en el *licor verde* sucio proveniente del tanque de dilución de la caldera de recuperación; estos sólidos conocidos como *dregs (heces)*, comprenden principalmente sales inorgánicas que entran al proceso junto a la madera y se separan de la misma durante la cocción. Los *dregs* se lavan y filtran para su posterior evacuación como residuos sólidos; cada filtro de *licor verde* puede tener un área de filtración orden de 700 m^2.

- Filtros de sedimentos.- Son los más usados en la industria. El filtro utiliza una precapa de lodo de cal (que ayuda a la filtración), que se obtiene como resultado del proceso de causticación. El lavado y filtración permiten:

- Recuperar para el proceso los restos de licor en los dregs

- Generar un residuo sólido con un contenido de sólido seco adecuado (45%) y sin inconvenientes para

su deposición

El filtro de dregs tiene un área del orden de 50 m^2.

- Filtros de licor blanco.- La lechada de cal originada en el proceso de causticación se alimenta al filtro de *licor blanco*, donde éste se separa del lodo de cal (suspensión de $CaCO_3$).

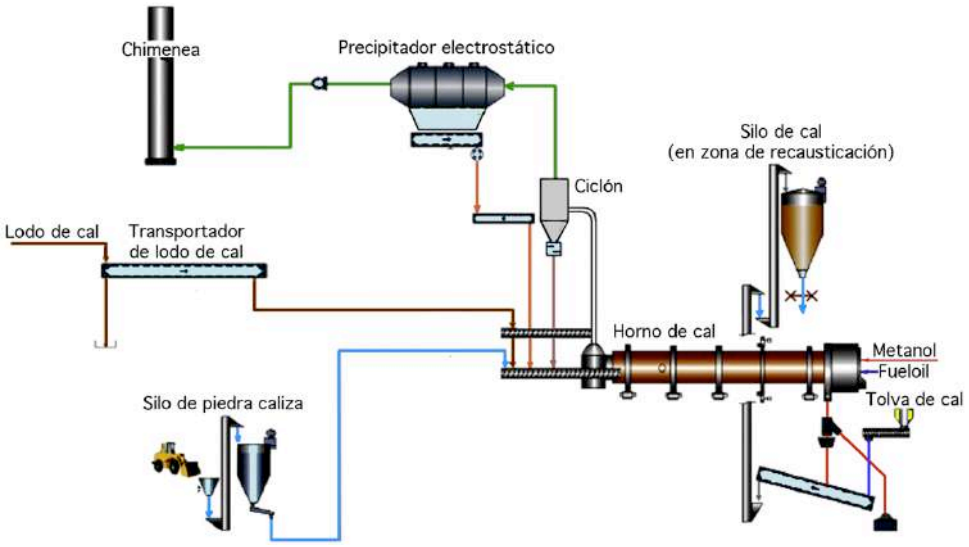


Fig XXVII.4.- Horno de cal

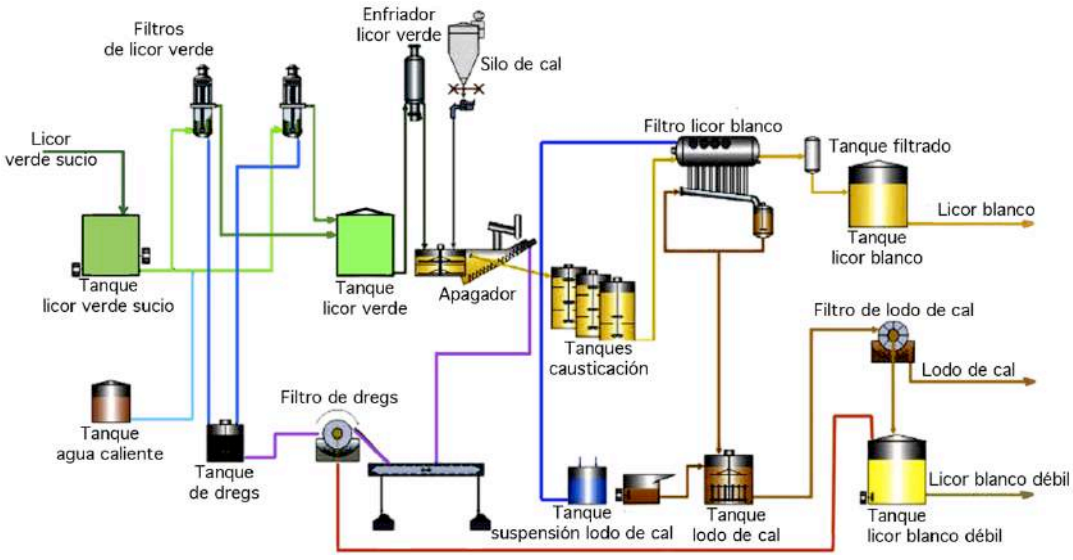


Fig XXVII.5.- Proceso de causticación

El licor blanco obtenido se almacena en un tanque que alimenta el proceso de cocción.

El lodo de cal se lava brevemente dentro del filtro de licor blanco antes de su descarga.

El filtro de licor blanco tiene un área de filtración de unos 200 m^2.

El horno de cal utiliza como combustible fueloil y cuenta con quemadores de metanol e hidró-

geno, lo que permite utilizar como combustible el $\begin{cases} - \textit{ metanol recuperado en la planta de evaporación} \\ - \textit{ hidrógeno proveniente de la planta de clorato de Na} \end{cases}$

Las reacciones entre sólidos que tienen lugar durante las operaciones del ciclo (recausticación) son:

Apagado: $CaO + agua = Ca(OH)_2 + calor$

Causticación: $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaOH$

Calcinación: $CaCO_3 + calor = CaO + CO_2$

Con la reducción de los compuestos de S para formar materiales fundidos, la energía que se libera en el hogar recuperador, a medida que se queman los compuestos orgánicos del *licor negro*, se utiliza en la caldera recuperadora del proceso para producir vapor a partir del agua de alimentación, y que en un turboalternador generará parte de la energía eléctrica de la fábrica de pulpa y papel.

El vapor de BP extraído de la turbina, se emplea en:

- La cocción de virutas de madera

- La evaporación

- El calentamiento de aire para el hogar de la caldera recuperadora

- El secado de los productos finales de la fabricación de pulpa o papel

XXVII.2.- CAPACIDAD DE UNA UNIDAD RECUPERADORA DE UNA FÁBRICA DE PULPA

La capacidad se evalúa por las toneladas diarias de pulpa producida, y se basa en la posibilidad de quemar los sólidos secos contenidos en el *licor negro* recuperados; los objetivos principales de una caldera recuperadora son: $\begin{cases} - \textit{ recuperación de productos químicos, para su reutilización} \\ - \textit{ generación de vapor quemando el residuo de licor negro} \end{cases}$

La medida de la capacidad de la caldera recuperadora es el aporte de calor al hogar, del orden de $\begin{cases} 19.800.000\ Btu \\ 20.890\ MJ \end{cases}$ en 24 horas, que corresponde al aporte de calor de $\begin{cases} 3000\ lb \\ 1360\ kg \end{cases}$ de sólidos (el equivalente a 1 Tm de pulpa producida), con un poder calorífico de $\begin{cases} 6.600\ Btu/lb \\ 15.352\ kJ/kg \end{cases}$

La capacidad nominal de una caldera recuperadora del proceso Kraft viene dada por la expresión:

$$Capacidad\ Nominal = \frac{A_x B_x C}{19.800.000}\ \frac{\underline{Btu}}{ton}\ ,\ siendo: \begin{cases} A = sólidos\ secos\ recuperados,\ lb/ton_{pulpa} \\ B = producción\ de\ pulpa\ de\ la\ planta,\ ton/24h \\ C = poder\ calorífico\ de\ los\ sólidos\ secos\ Btu/lb \\ 3.000\ lb/ton_{pulpa}\ x\ 6.600\ Btu/lb = 19.800.000\ Btu/ton_{pulpa} \end{cases}$$

XXVII.3.- FLUJOS EN EL PROCESO KRAFT DE LA CALDERA RECUPERADORA

Las calderas recuperadoras en el proceso Kraft son similares a las calderas convencionales que queman combustibles fósiles, en las que:

- *El licor negro concentrado (licor de pulpa molida) y el aire de combustión se introducen en el hogar*
- *Dentro del hogar, el agua residual se evapora y el material orgánico se quema*
- *La fracción inorgánica de los sólidos del licor negro se recupera como compuestos de Na*
- *La mayor parte del S se reduce para formar Na_2S*
- *La mayor parte del Na residual está en forma de Na_2CO_3*

El proceso de recuperación del S es el aspecto más singular del diseño de una caldera recuperadora.

En una caldera de recuperación normal hay dos zonas $\begin{cases} \text{- } \textit{superior de oxidación} \\ \text{- } \textit{inferior de reducción} \end{cases}$, en las que:

- *Las sustancias inorgánicas se reducen y separan constituyendo el fundido inorgánico en el fondo, Na_2S y Na_2CO_3*
- *Las sustancias orgánicas se oxidan con la consiguiente generación de calor*

El *licor negro* concentrado se introduce en la zona de reducción a través de toberas.

Las emisiones de la caldera de recuperación consisten en partículas de NO_x y SO_2.

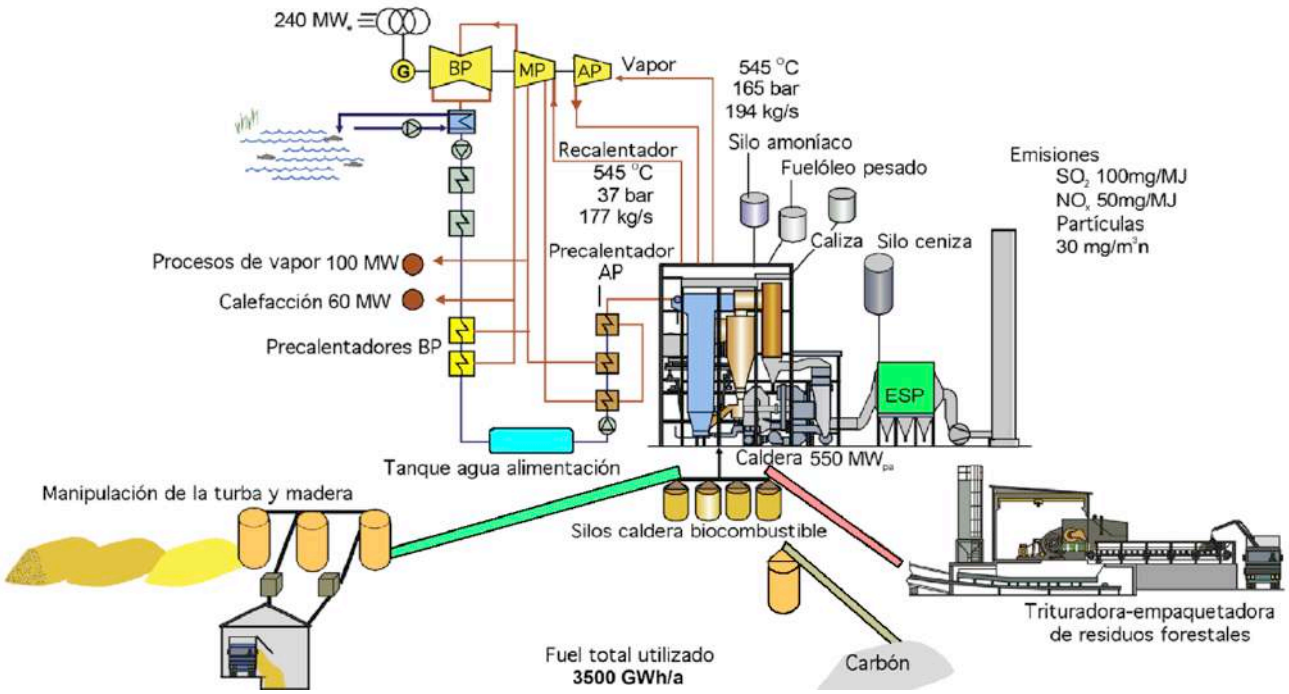


Fig XXVII.6.- Diagrama del proceso de la planta de energía Kraft Ahlholmens

Optimizando los parámetros de combustión, como: $\begin{cases} - \textit{ la temperatura} \\ - \textit{ el suministro de aire} \\ - \textit{ el contenido de sólidos en el licor negro} \\ - \textit{ el balance químico} \end{cases}$, los niveles de emisión se mantienen lo más bajos posible.

El propósito de reforzar la evaporación, es lograr un contenido de sólidos secos del *licor negro* tan alto como sea posible, que depende del tipo de madera, del orden del 65%; se puede lograr elevar el contenido de sólidos hasta un 80%, instalando un superconcentrador; en una planta equilibrada, el contenido óptimo de sólidos secos en el *licor negro* concentrado, puede ser del orden del 73%, medida después de la evaporación, pero antes de llegar a la mezcladora de la caldera de recuperación.

Sistema de distribución de aire.- El aire comburente se introduce en el hogar de forma que $\begin{cases} - \textit{ se cubra toda el área con fundido} \\ - \textit{ el } O_2 \textit{ llegue a todas las zonas donde existan gases combustibles} \\ - \textit{ el proceso de combustión tenga lugar lo más abajo posible en el lecho} \end{cases}$, en tres cotas $\begin{cases} - \textit{ primaria} \\ - \textit{ secundaria} \\ - \textit{ terciaria} \end{cases}$ para asegurar la combustión y reducir las emisiones.

Por la zona primaria cerca del suelo del hogar, se introduce del 25÷50% del aire; el resto se escalona en las zonas secundaria y terciaria; el aire $\begin{cases} - \textit{ primario} \\ - \textit{ secundario} \end{cases}$ se precalienta para facilitar la combustión, mientras que el $aire_{terciario}$ se introduce frío para garantizar una penetración máxima.

El $aire_{primario}$ se introduce por las cuatro paredes de la caldera, mientras que el $\begin{cases} - \textit{ aire}_{secundario} \\ - \textit{ aire}_{terciario} \end{cases}$ lo hace bajo el sistema de *aire vertical*. El aire entra en los niveles secundario superior y terciario a través de portillas dispuestas en las paredes delantera y trasera, escalonadamente, para que los flujos colisionen en el centro del hogar y así evitar picos de velocidad. Este sistema reduce la velocidad de los gases de combustión y, por lo tanto, los arrastres se minimizan, obteniéndose un perfil de temperaturas más estable. Se pueden alcanzar mayores capacidades de producción y se minimiza la generación de NO_x; el mezclado permite bajos niveles de O_2 sin riesgo de aumentar las emisiones de CO y la temperatura en la parte alta del hogar se minimiza debido al escalonamiento en la alimentación del aire.

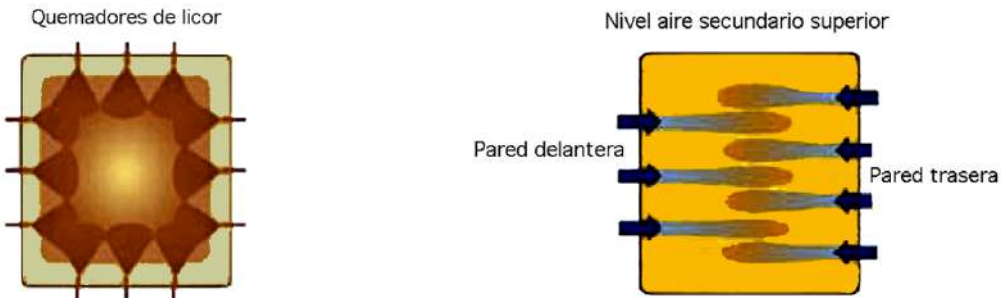


Fig XXVII.7.- Posición de quemadores y portillas de $aire_{secundario}$

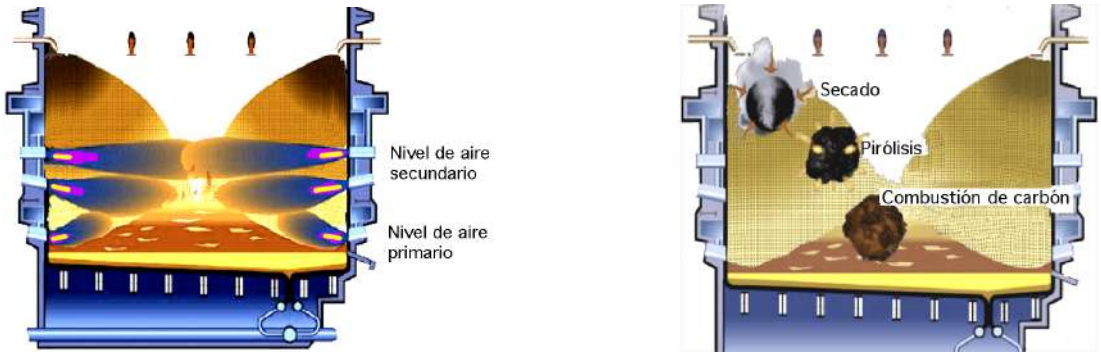


Fig XXVII.8.- a) Sistema de aire vertical ; b) Proceso de combustión de una gota de licor negro

Distribución y combustión del licor negro en el hogar.- El licor negro entra en el hogar directamente desde el último concentrador de la planta de evaporación, atomizado a través de múltiples quemadores situados en las cuatro paredes de la caldera entre el $aire_{secundario}$ superior y $aire_{terciario}$. Los quemadores atomizan el *licor negro* en pequeñas gotas, del orden de 2 mm, con el objetivo de secarlas en su camino hacia el fondo del hogar.

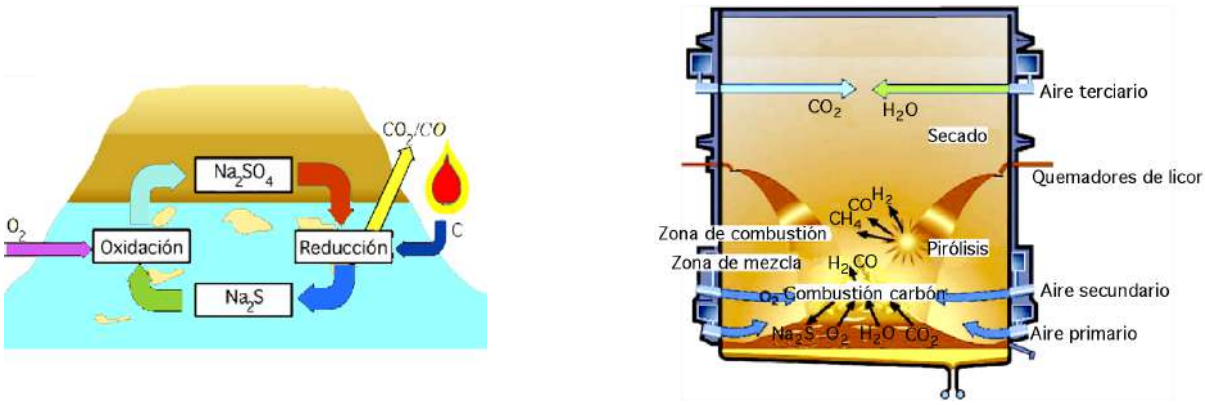


Fig XXVII.9.- Reacciones de reducción y oxidación del S en el lecho de fundido, y sistema de alimentación de aire

La combustión de las gotas ocurre en la proximidad del fondo del hogar, en el lecho de fundido. El *licor* atomizado en el hogar sufre diferentes fases durante el proceso de combustión, como:

- ***Secado*** *de la corriente de licor: toda el agua contenida en la gota de licor se evapora*
- ***Pirólisis****: la llama aparece (ignición) y parte de la materia orgánica se desintegra (la gota se expande)*
- ***Combustión*** *del carbón: el residuo carbonoso (estructura de carbón porosa), que incluye sales inorgánicas en forma sólida y fundida, se quema*

En la práctica estas dos últimas etapas están solapadas parcialmente.

Las reacciones de reducción del S comienzan cuando el residuo carbonoso llega a la parte superior del lecho de fundido. Es importante generar una cierta cantidad de carbono sin quemar en el fondo del hogar, para que las reacciones de reducción tengan lugar, ya que el grado de reducción depende del contenido de C presente (si baja del 4%, el lecho de fundido colapsa).

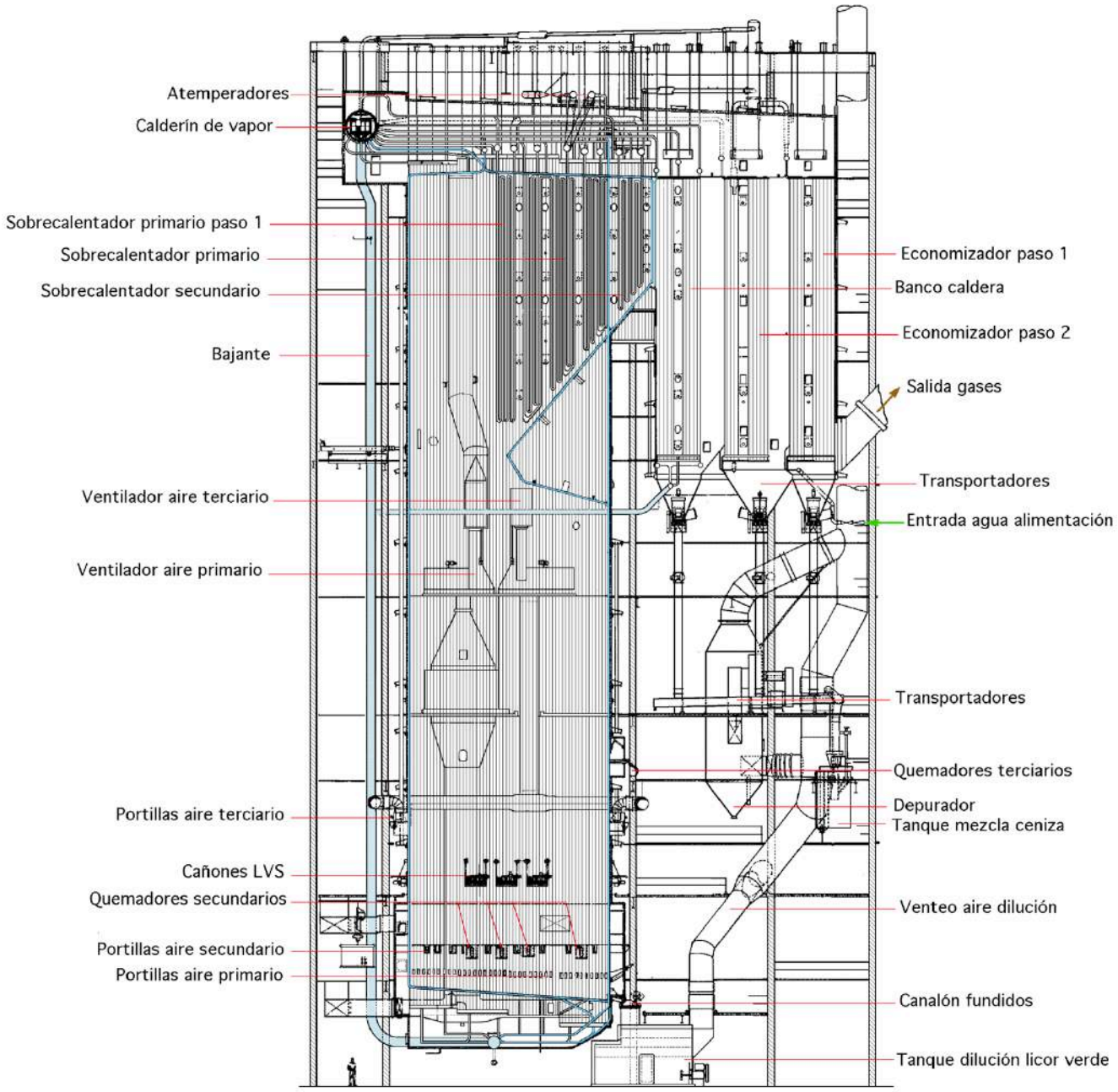


Fig XXVII.10.- Caldera recuperadora moderna

Reacciones de reducción:

$$\begin{cases} Na_2SO_4 + 2\,C \rightarrow Na_2S + 2\,CO_2 \\ Na_2SO_4 + 4\,C \rightarrow Na_2S + 4\,CO \end{cases}$$

Los humos generados por la combustión del *licor negro* salen hacia la parte superior del hogar y fluyen a través de las superficies termointercambiadoras del paso de convección.

La superficie del sobrecalentador está colocada a la entrada del paso de convección, seguida de la superficie generadora de vapor y finalmente del economizador.

El agua de alimentación entra en la caldera recuperadora por la parte inferior del primer paso

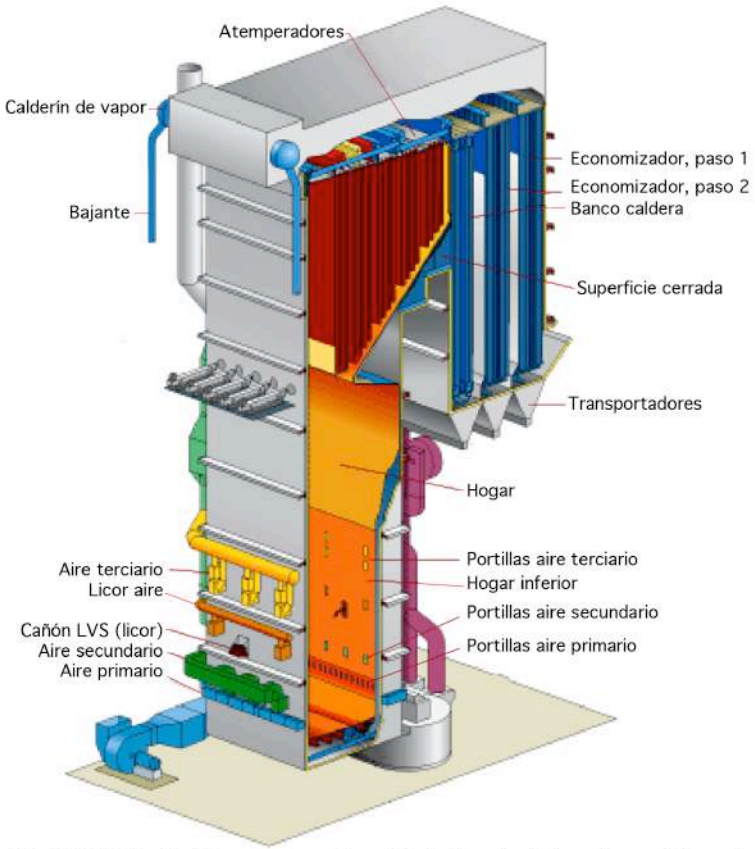


Fig XXVII.11.- Caldera recuperadora PR; industria de la pulpa y del papel

del economizador. El agua caliente procedente del segundo paso del economizador se descarga en el calderín de vapor y, posteriormente, el agua saturada se dirige por los tubos bajantes hacia los colectores de las paredes del cerramiento inferior del hogar y hacia el banco de caldera.

A partir de estos circuitos de generación de vapor, la mezcla *agua-vapor* retorna al calderín de vapor, por circulación natural, en el que se verifica la separación de ambos fluidos. Desde el calderín, el agua separada del vapor retorna a los circuitos del hogar y banco de caldera, y el vapor saturado seco se dirige al sobrecalentador, fluye por las diversas secciones del mismo, abandona la caldera recuperadora y se lleva a una turbina de vapor, conectada a un alternador para generar electricidad.

Las características de diseño de la caldera representada en las Fig XXVII.10,11, de recuperación de calor para la pulpa y la industria de papel, son:

- El licor negro concentrado y el aire de combustión se introducen en la caldera donde el calor se recupera como vapor para la generación de electricidad y para procesos de calentamiento

- La fracción inorgánica del licor negro se recupera como compuestos de Na

- Capacidad de procesado de licor: 10.000.000 lb/día (4500 t/day) de sólidos secos

- Presión de diseño del vapor: 1850 psi (12,6 MPa)

- Temperatura del vapor: 950°F (510°C).

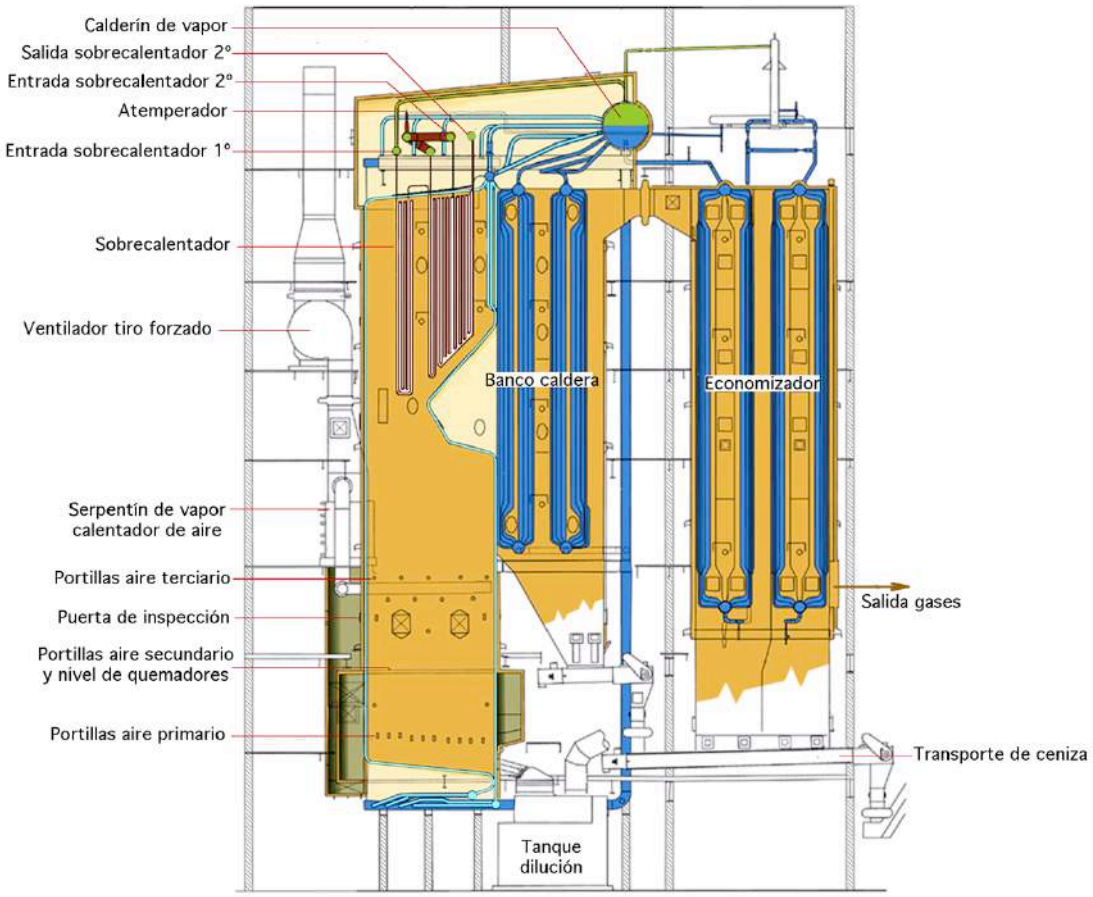
- Combustible: Licor de la fábrica de celulosa

- Combustibles auxiliares: Gas natural y/o aceite

Características térmicas de la caldera.- El rendimiento térmico de una caldera recuperadora es la relación entre la energía de salida y la de entrada. La energía de salida de la caldera es la transferida al agua de alimentación, que se expresa en la forma:

$$Energía\ salida = m\ (i_{2\ vapor\ sobrec.} - i_{1\ agua\ alim.}) \quad \frac{Btu}{h\ (J/s)}$$

en la que: $\begin{cases} i_{2\ vapor\ sobrec.} = entalpía\ del\ vapor\ a\ la\ salida\ del\ sobrecalentador,\ Btu/lb\ (J/kg) \\ i_{1agua\ alim.} = entalpía\ del\ agua\ de\ alimentación\ a\ la\ entrada,\ Btu/lb\ (J/kg) \\ m = flujo\ de\ agua\ o\ vapor,\ lb/h\ (kg/s) \end{cases}$



Capacidad de procesamiento de licor: Hasta 800.000 lb/día (360 Tm/día) de sólidos secos
Presión de vapor:hasta 1350 psi (9,3 MPa) ; Flujo de vapor: hasta 125.000 lb/h (15,75 kg/s)
Temperatura de vapor: hasta 800°F (427°C)
Combustible: Licor negro de pulpa molida ; Combustibles auxiliares: gas natural y/o petróleo.
Fig XXVII.12.- Caldera de recuperación de calor apoyada en el suelo

Para mantener la pureza del vapor, se extrae agua de la caldera desde el calderín de vapor; también se suele extraer vapor, antes de la etapa final del sobrecalentador, para su utilización en los sopladores.

En estos casos, la energía que sale de la caldera se corrige a partir de la existente antes de que el fluido llegue a la salida del sobrecalentador; en régimen permanente.

Como la energía de salida es igual a la de entrada menos las pérdidas, la eficiencia de la caldera es:

$$Eficiencia\ de\ la\ caldera = \frac{Salida}{Entrada} = \frac{Entrada - Pérdidas}{Entrada}$$

- La entrada de calor total se calcula sumando las energías térmica y química contenidas en los flujos que entran en el sistema.

- Las pérdidas totales se calculan sumando las pérdidas de calor debidas a las reacciones endotérmicas en el interior de la caldera, y las pérdidas de energía térmica de los flujos que salen del sistema

El poder calorífico superior del *licor negro* se determina en una bomba calorimétrica; en estas condiciones, los productos de combustión son CO_2, H_2O, Na_2CO_3, Na_2SO_4 y NaCl.

Un proceso clave en la combustión del *licor negro*, es la recuperación de los compuestos de Na en estado reducido o desoxidado. Las reacciones reductoras que tienen lugar en el hogar de la caldera recuperadora, dan lugar a productos de combustión que son diferentes de los que se obtienen en el proceso de la bomba calorimétrica. Estas reacciones endotérmicas toman una parte del poder calorífico del *licor negro* y, por tanto, esa fracción no estará disponible en el hogar de la caldera recuperadora para generar vapor. Para determinar con exactitud la eficiencia de la caldera recuperadora, el poder calorífico determinado en la bomba calorimétrica se corrige con los calores de reacción de los productos de combustión.

La corrección del calor de reacción es la diferencia entre el calor estándar de formación de los productos de la bomba calorimétrica y el calor de formación de los productos del hogar de la caldera recuperadora; para el caso particular del licor Kraft, se indica en la Fig XXVII.5:

Paso 1.- Es el poder calorífico superior de la muestra de licor negro determinado en la bomba calorimétrica

Paso 2.- A partir del análisis cuantitativo de los diversos compuestos totalmente oxigenados en la bomba calorimétrica, se calcula el calor necesario para llevar estos productos a su estado elemental, teniendo en cuenta el calor estándar de formación de compuestos desde sus elementos

Paso 3.-A partir de cada uno de los compuestos químicos presentes en los productos de combustión en el hogar de la caldera recuperadora, se calcula el calor de formación de los productos reales del hogar

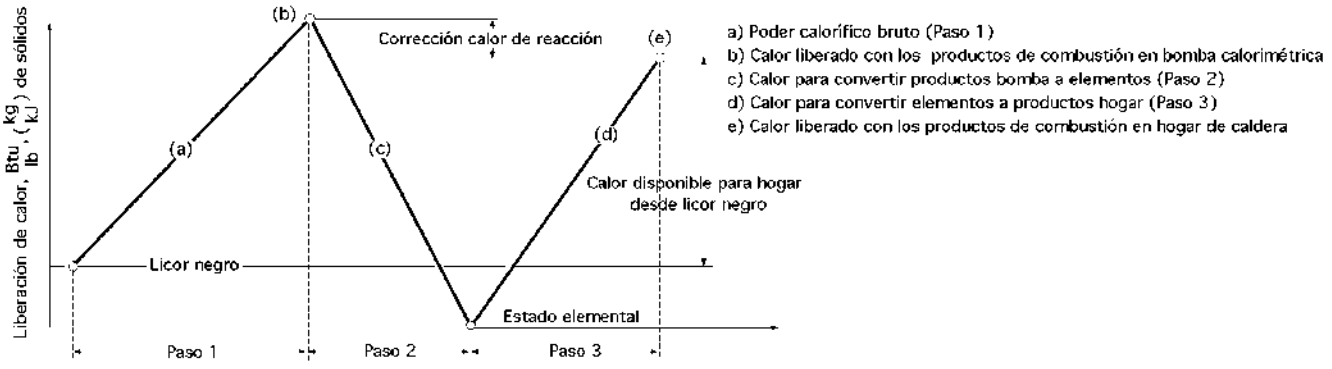


Fig XXVII.13.- Corrección del calor de reacción del licor negro Kraft

La corrección por el calor de reacción es la diferencia entre los valores del Paso 2 y del Paso 3.

El dióxido de azufre SO_2 y el sulfuro de sodio Na_2S son los productos principales de la combustión en el hogar de la caldera recuperadora, que difieren de los formados en la bomba calorimétrica.

La corrección del calor de reacción, correspondiente al sulfuro de sodio Na_2S es:

(Paso 2), $Na_2SO_4 = 2Na + S + 2\ O_2$

(Paso 3), $2Na + S = Na_2S$

El cálculo se simplifica combinando los Pasos 2 y 3 y utilizando los calores estándar de formación:

Para la reacción $Na_2SO_4 = Na_2S + 2\ O_2$ se tiene:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta i_f^0\ (Na_2S) = 89{,}2\ Kcal/g.mol \\ \Delta i_f^0\ (O_2\ ) = 0 \\ \Delta i_f^0\ (Na_2SO_4\ ) = -\ 330{,}9\ Kcal/g.mol \end{array}\right\} \Rightarrow \text{Corrección calor reacción} = \begin{cases} -\ 241{,}7\ Kcal/g.mol \\ -\ 5.550\ Btu/lb \\ -\ 12.909\ kJ/kg \end{cases}$$

De igual forma, la corrección del calor de reacción del SO_2 se determina a partir de los calores estándar de formación de los productos de combustión de la bomba calorimétrica:

Para la reacción $Na_2SO_4 + CO_2 = SO_2 + Na_2CO_3 + \frac{1}{2}\ O_2$, se tiene:

$$\left.\begin{array}{l} \Delta i_f^0\ (SO_2\ ) = 71\ Kcal/g.mol \\ \Delta i_f^0\ (Na_2CO_3\ ) = 270{,}3\ Kcal/g.mol \\ \Delta i_f^0\ (Na_2SO_4\ ) = -\ 330{,}9\ Kcal/g.mol \\ \Delta i_f^0\ (O_2\ ) = 0 \\ \Delta i_f^0\ (CO_2\ ) = -\ 94{,}1\ Kcal/g.mol \end{array}\right\} \Rightarrow \text{Corrección calor reacción} = \begin{cases} -\ 83{,}7\ Kcal/g.mol \\ -\ 2.360\ Btu/lb \\ -\ 5.489\ kJ/kg \end{cases}$$

Durante la operación en el hogar de la caldera, hay una gran variedad de productos de combustión parcialmente oxidados.

La corrección del poder calorífico superior de la bomba sólo por SO_2 y Na_2S se aproxima bastante a la cifra que corresponde a la combustión del *licor negro* en el hogar.

El aporte de sales y otros aditivos al *licor negro* se trata de forma similar a la corrección del calor de reacción, con vistas al cálculo del rendimiento de la caldera recuperadora.

El calor de formación o poder calorífico superior de la sal Na_2SO_4 se considera como aporte total de energía al sistema. La reducción del Na_2SO_4 a Na_2S y O_2 se considera como pérdida de calor.

El análisis elemental del *licor negro* y el valor del poder calorífico superior se utilizan para determinar las características funcionales térmicas de la caldera recuperadora; en la Tabla XXVII.1a se presenta otro análisis de *licor negro*.

La Tabla XXVII.2 indica los aportes y pérdidas en una unidad recuperadora que quema 250.000 lb/h (32 kg/s) de sólidos secos con un 70% de concentración de *licor negro*, cuya composición y poder calorífico se indican en la Tabla XXVII.1.

Los límites del sistema, para los balances de calor y de materia, se representan en la Fig XXVII.14, teniendo en cuenta la Tabla XXVII.2

$$Eficiencia_{caldera} = \frac{Entrada - Pérdidas}{Entrada} = \frac{1668,41 - 522,21}{1668,41} = 68,70\%$$

$$Salida = Eficiencia \cdot Entrada = \frac{68,70}{100} \cdot 1668,41.10^6 = 1.146,2.10^6\ Btu/h$$

$$Flujo_{vapor} = \frac{Salida}{i_{2\ vapor\ sobrec.} - i_{1\ agua\ alim.}} = \frac{1146,2.10^6}{1444,16 - 246,82} = 957.270\ lb/h$$

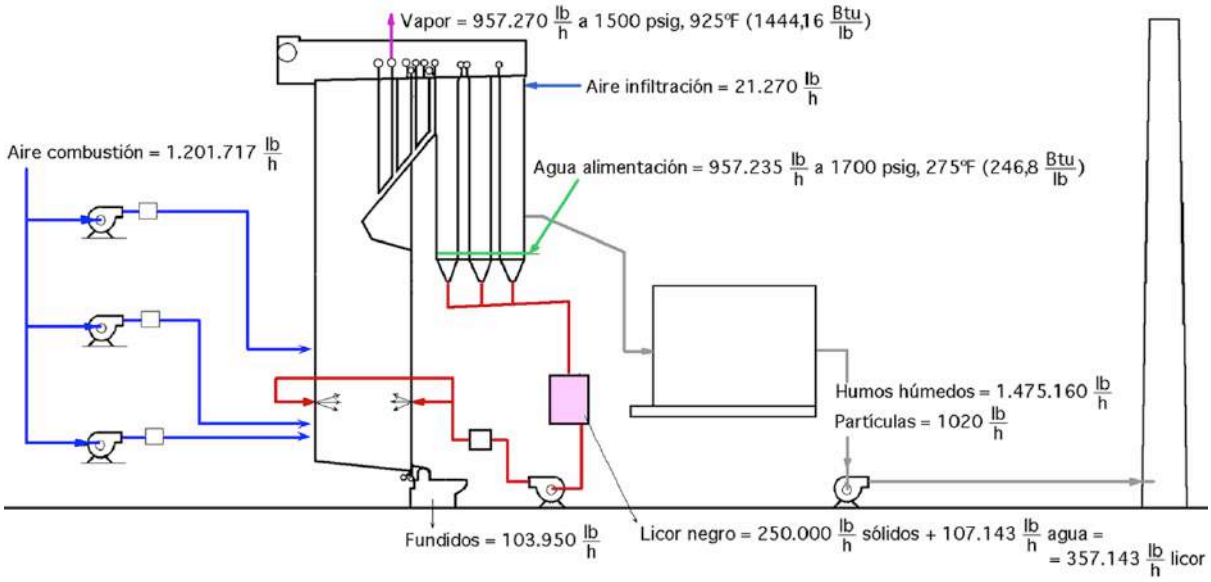


Fig XXVII.14.- Balance energético teniendo en cuenta la Tabla XXVII.2

Tabla XXVII.1a.- Análisis del licor negro

Elemento	*Na*	*S*	*H_2*	*C*	*O_2*	*K*	*Cl*	*Inertes*	*Total*
Sólidos secos, % en peso	*18,2*	*3,7*	*3,5*	*37,2*	*35,1*	*1,4*	*0,6*	*0,3*	*100*

Tabla XXVII.2.- Balances de materia y energía para caldera recuperadora quemando 250.000 lb/h de sólidos secos y concentración del licor del 70%

Balance de materia	*lb/h*
Aire comburente entrando	*1.201.717*
Aire infiltrado entrando	*21.270*
Licor negro entrando	*357.143*

Total entrando	*1.580.130*
Fundidos saliendo	*103.950*
Gas húmedo saliendo	*1.475.160*
Partículas saliendo	*1.020*
Total saliendo	*1.580.130*

Balance de energía	*10^6 Btu / h*	*% total*
Calor químico en licor	*1575*	*94,4*
Calor sensible en licor	*41,06*	*2,46*
Calor sensible en aire	*52,35*	*3,14*
Entrada	*1668,41*	*100*
Calor sensible en gas seco	*89,59*	*5,37*
Humedad del aire	*2,17*	*0,13*
Humedad del hidrógeno	*92,93*	*5,57*
Humedad del licor	*126,47*	*7,58*
Reacciones reductoras	*117,46*	*7,04*
Calor en fundidos	*55,22*	*3,31*
Radiación	*5*	*0,3*
No computadas y margen fabricante	*33,37*	*2*
Pérdidas	*522,21*	*31,3*

El *licor negro* se precalienta para alcanzar una temperatura entre $\begin{cases} 220 \div 260 °F \\ 104 \div 127 °C \end{cases}$ antes de su combustión.

Una parte del $aire_{comburente}$ se precalienta para favorecer unas condiciones estables en el hogar.

La corrección del calor de reacción en el cálculo de la eficiencia de la caldera recuperadora, se expresa como la pérdida de calor debida a las reacciones reductoras endotérmicas. Para su determinación, la fracción de Na y de S convertida en Na_2S, Na_2SO_4 y SO_2 se calcula a partir del análisis de los materiales fundidos y de los humos que salen de la caldera recuperadora.

Para el ejemplo presentado en la Tabla XXVII.2, por cada lb de *licor negro* que entra en la caldera recuperadora, se forman 0,084 lb de Na_2S.

La corrección por calor de reacción o pérdida de calor asociada a la formación del Na_2S es:

$$Corrección\ por\ calor\ de\ reacción = \frac{0{,}084\ lb_{Na_2S}}{lb_{sólidos}} \times \frac{5.550\ Btu}{lb_{Na_2S}} \times \frac{250.000\ lb_{sólidos}}{h} = 116{,}6.10^6\ Btu/h$$

En la reducción del Na_2SO_4 a Na_2CO_3 se forman 0,0016 lb de SO_2, por lo que:

$$Pérdidas\ correspondientes\ al\ Na_2CO_3 = \frac{0{,}0016\ lb_{SO_2}}{lb_{sólidos}} \times \frac{2.360\ Btu}{lb_{SO_2}} \times \frac{250.000\ lb_{sólidos}}{h} = 0{,}9.10^6\ Btu/h$$

La pérdida de calor total debida a las reacciones reductoras es la suma de las anteriores:

$$Pérdida\ calor\ reacción\ reductora = 116{,}6.10^6 + 0{,}9.10^6 = 117{,}5.10^6\ Btu/h$$

A la corrección por calor de reacción y a la pérdida de calor de aporte de la sal reductora, hay

que añadir la energía de la caldera recuperadora perdida en forma de calor sensible; también se pierde calor en la vaporización del agua y en los materiales fundidos que salen del hogar de la caldera recuperadora, que requieren para su fusión 532 Btu/lb (1237 kJ/kg) a una temperatura de 1.550ºF (843ºC),

La temperatura mínima de los humos que salen de la caldera se fija en $\begin{cases} 350 \div 400 ^\circ F \\ 177 \div 204 ^\circ C \end{cases}$, para minimizar la corrosión.

- El poder calorífico superior de una muestra de licor negro aumenta con el contenido de C e H_2, Fig XXVII.15, y disminuye con los contenidos inorgánicos de Na y S

- El $aire_{teórico}$ requerido para la combustión aumenta con los contenidos de C e H_2

- El $aire_{comburente\ teórico}$ aumenta cuando se incrementa el poder calorífico

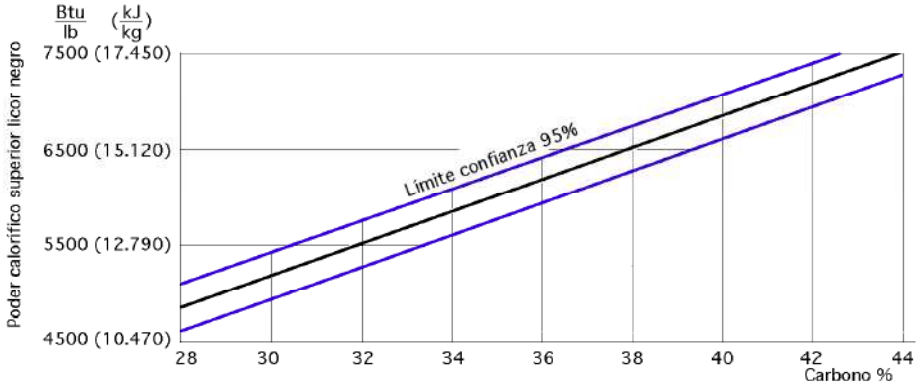


Fig XXVII.15.- Poder calorífico superior del licor negro en función del contenido de C en sólidos

XXVII.4.- EL LICOR NEGRO COMO COMBUSTIBLE

El *licor negro* es una mezcla compleja de sólidos orgánicos e inorgánicos parcialmente disueltos en una solución acuosa. El *licor negro* introducido en el hogar de una caldera recuperadora, contiene entre 60÷ 80% de sólidos, en peso, Fig XXVII.16.

- La fracción orgánica de los sólidos proviene principalmente de la semicelulosa y del lignito retirado de las fibras de celulosa integrantes de las fibras de madera.

- La fracción inorgánica está constituida por compuestos de $\begin{cases} \text{- carbonato de sodio } (Na_2CO_3) \\ \text{- hidrosulfuro de sodio } (NaHS) \\ \text{- óxido de S} \end{cases}$

- Los elementos químicos como impurezas en $\begin{cases} \text{- la caliza y en la sal de aporte } (Na_2SO_4) \\ \text{- el agua de aporte} \end{cases}$ *, que entran en el proceso con la madera incluyen K, Cl, Al, Fe, Si, Mn, Mg y P*

El K y el Cl, cuando están presentes en el *licor negro* en cantidad suficiente, influyen directa-

mente en el diseño y funcionamiento de la caldera recuperadora.

El *licor negro* se atomiza en el interior del hogar en forma de gotas gruesas que caen al suelo en estado seco, parcialmente quemadas, para formar un lecho de subcoque (char), que consiste en productos de C e inorgánicos de Na, que alcanza un espesor de $3 \div 6$ ft = $(1 \div 2$ m).

Las gotas de *licor negro* atomizadas en el hogar deben ser lo bastante grandes para minimizar su arrastre por los humos ascendentes, y lo suficientemente pequeñas para que caigan al lecho prácticamente secas. Las gotas de *licor* en estado húmedo que llegan al lecho pueden provocar:

- *La extinción del subcoque que está ardiendo*
- *El apagado del lecho*
- *Elevadas emisiones de S*

El diseño del hogar de una caldera recuperadora debe favorecer la combustión del *licor negro*, y la reducción de los compuestos de Na, que se determina por el grado de S presente en los compuestos Na_2S y NaHS de los materiales fundidos:

$$Eficiencia_{desoxidación} = \frac{Na_2S + NaHS}{Compuestos_{Na_2S + Na_2SO_4}} \, x\, 100 \approx \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} \, x\, 100$$

en la que los compuestos se expresan como peso equivalente de Na_2O.

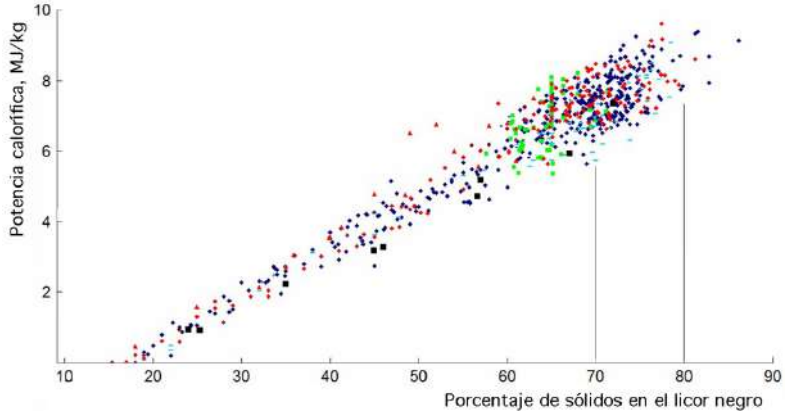


Fig XXVII.16.- Poder calorífico superior del licor negro en función del contenido en sólidos

EMISIONES.- El proceso de combustión del *licor negro* nunca se completa, dando lugar a pequeñas concentraciones de inquemados, como CO, compuestos orgánicos y de S, y sulfuro de hidrógeno SH_2, que se descargan a la atmósfera.

- *Los compuestos orgánicos volátiles se expresan como equivalentes de metano CH_4*

- *El H_2S, las trazas de SO_2 y los compuestos orgánicos con S, como los mercaptanos, se agrupan y expresan como S total reducido o desoxidado.*

- *Los NO_x existentes se expresan como óxido de nitrógeno equivalente NO_2*

- *La combustión del licor negro provoca también la formación de partículas.*

Las modernas calderas recuperadoras realizan un control de los NO_x mediante:

- *Aire comburente estratificado*
- *El control de aire$_{exceso}$*
- *La distribución uniforme del licor negro a través de los quemadores*

Emisiones de NO_x.- La caldera de recuperación Kraft, opera con atmósfera reducida en el fondo. En consecuencia, una caldera recuperadora produce emisiones de NO_x más bajas que las calderas convencionales de combustibles fósiles; modificaciones en el sistema de alimentación del aire, han resultado positivas en lo que respecta a la reducción de los NO_x.

El NO_x térmico producido por fijación del nitrógeno con el aire de combustión se reduce limitando la cantidad de aire en la zona de combustión; en una caldera de recuperación Kraft, se puede alcanzar una reducción de la formación de NO_x introduciendo una cuarta entrada de aire en la parte superior de la caldera.

La reducción de emisiones de NO_x que se atribuye a esta técnica, del orden de 10÷ 25%, depende del $\begin{cases} \text{- } \textit{Tipo de caldera y diseño} \\ \text{- } \textit{Método de aplicación de OFA} \end{cases}$

Emisiones de SO_2.- Dependen del contenido en S de los fundidos, Fig XXVII.17; un aumento de la concentración de licor negro quemado en una caldera recuperadora reduce las emisiones de SO_2. En los gases de combustión que salen de una caldera moderna, la concentración de S se controla por debajo de 5 ppm, porque el H_2S y los compuestos sulfurosos orgánicos volátiles que portan se oxidan en el hogar a alta temperatura.

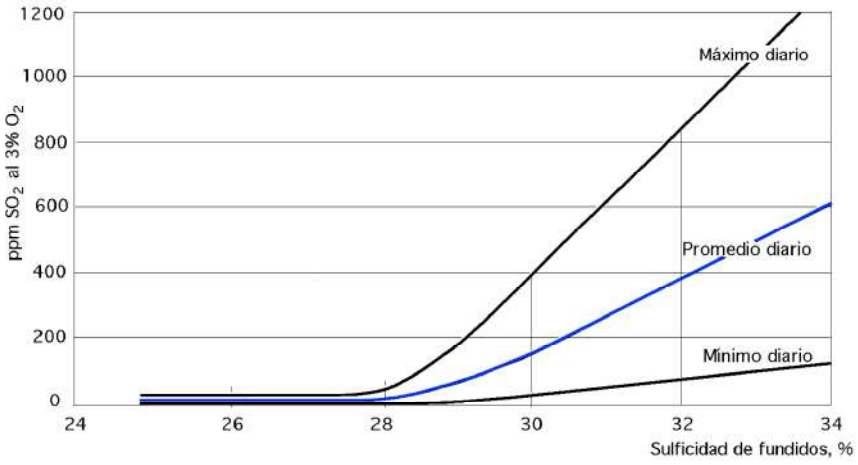


Fig XXVII.17.- Emisiones de SO_2

La emisión de compuestos sulfurosos orgánicos volátiles se controla con $\begin{cases} \textit{un diseño adecuado} \\ \textit{el funcionamiento del hogar} \end{cases}$

Para minimizar la emisión de compuestos orgánicos volátiles, S desoxidado total y CO, es esencial $\begin{cases} \textit{- un hogar caliente} \\ \textit{- mezclar completamente el aire comburente con los volátiles generados} \end{cases}$

Las partículas se separan de los gases de combustión por medio de un precipitador electrostático.

CENIZA.- Las características de la ceniza procedente de la combustión del *licor negro*, se pueden clasificar como procedentes de arrastres y de efluvios, e influyen en el diseño de la caldera recuperadora:

- La ceniza inorgánica es, aproximadamente, el 45% en peso de los sólidos secos, tal como se queman

- La mayoría de estos materiales inorgánicos se retiran del hogar formando Na_2S y Na_2CO_3, como materiales fundidos

- Las partículas arrastradas por los humos de salida son una cantidad de ceniza significativa

- Aproximadamente un 8% en peso de los sólidos del licor negro entrante, abandona el hogar en forma de ceniza

Ceniza procedente de arrastres.- Son partículas de subcoque y gotitas de *licor negro* que se han separado del lecho de subcoque y del chorro atomizado de *licor negro*, por el flujo ascendente de los humos. El arrastre se produce cuando las partículas pequeñas, capturadas por los gases del hogar, no tienen el tamaño suficiente para caer en el hogar.

El arrastre provoca la combustión del *licor negro* en la parte alta del hogar, lo que afecta a la temperatura y propiedades de las deposiciones de ceniza, siendo el arrastre de materiales fundidos y de subcoque, la causa principal de la suciedad y taponamiento de las superficies de convección.

Las *gotitas de licor negro* arrastradas se incorporan al flujo de gases; cuando la partícula se quema completamente, la gota arrastrada se separa del flujo de gases como una perla fundida.

Las *partículas parcialmente quemadas* forman chispas que se depositan en los tubos como subcoque, en donde continúan quemándose, formando un depósito fundido. A cargas bajas y pequeños flujos de gases en el hogar, las partículas arrastradas tienen tiempo suficiente para quemarse por completo, y en el arrastre sólo aparecen pequeñas gotas fundidas.

Cuando la carga aumenta, las gotas más grandes se arrastran por el flujo de humos.

Las partículas se pueden incluir como $\begin{cases} \textit{- pequeñas gotas fundidas} \\ \textit{- partículas mayores de subcoque} \end{cases}$

El arrastre se controla mediante el tamaño del hogar y por el funcionamiento y diseño adecuado de los sistemas de fuegos y de $aire_{comburente}$.

La composición química de la ceniza de arrastres es similar a la del producto fundido

Ceniza procedente de efluvios.- Los efluvios constituyen la emisión de partículas por la chimenea de las calderas recuperadoras. Son compuestos volátiles de Na y K que ascienden a través de las secciones de convección de las calderas recuperadoras, y condensan en partículas muy pequeñas que se depositan en las superficies del sobrecalentador, banco de caldera y economizador.

Las partículas de efluvios en calderas recuperadoras del proceso Kraft suelen tener $0{,}25 \div 1$ micras de diámetro, y se componen de Na_2SO_4, sales de K y cloruros, y en menor cantidad de Na_2CO_3.

La composición química de la ceniza de efluvios es principalmente Na_2SO_4, con más K y cloruro que la del producto fundido, que contribuyen a la formación de deposiciones severas en las superficies de convección de la caldera recuperadora. Si el efluvio se aglomera y endurece, forma y acumula deposiciones en las secciones termointercambiadoras de convección de la caldera.

La temperatura del hogar controla el régimen de formación de los humos, que permite capturar todo el S liberado en la combustión; de esta forma se minimiza la carga de polvo en el precipitador y el SO_2 en la chimenea.

La caldera recuperadora se diseña para que la temperatura de los humos que entran en el banco de caldera se reduzca hasta un valor inferior a la temperatura de viscosidad de la ceniza, con el fin de evitar el taponamiento de los bancos tubulares.

XXVII.5.- EVOLUCIÓN DEL DISEÑO DE LA CALDERA RECUPERADORA DE LICOR NEGRO

El proceso recuperador Kraft con sulfato de sodio, se desarrolló en Danzig, Alemania, (1870), y el de carbonato de sodio en el Reino Unido, en (1850). El proceso Kraft se introdujo en USA en 1907.

CALDERA TOMLINSON.- Este modelo de caldera recuperadora de *licor negro*, Fig XXVI 18, (1929), tenía las siguientes características:

- Un hogar con paredes de refractario, lo que implicaba un mantenimiento costoso

- El vapor generado era mucho menor que el calculado teóricamente

El hogar de la caldera estaba totalmente refrigerado por agua, con las secciones tubulares formando parte integral del hogar; operó hasta 1988, evolucionando con una técnica de atomización del *licor negro* sobre las paredes del hogar, en la que:

- El licor negro se deshidrataba durante la atomización sobre las paredes del hogar, comenzando la pirólisis con la liberación de los combustibles volátiles y la rotura de los enlaces químico-orgánicos del Na y del S.

- Al crecer la masa de licor sobre las paredes del hogar, su propio peso provocaba su rotura, desprendiéndose y cayendo al lecho.

- En el lecho se completaba la pirólisis y se quemaba el subcoque, facilitando el calor y el C necesario para las reacciones reductoras.

El diseño de la caldera recuperadora evolucionó hacia la disposición de dos calderines, Fig XXVII.19 (1940). Los sopladores retráctiles, utilizando vapor como medio de limpieza, sustituyeron a la limpieza manual lo que permitió la evolución al diseño de grandes calderas recuperadoras.

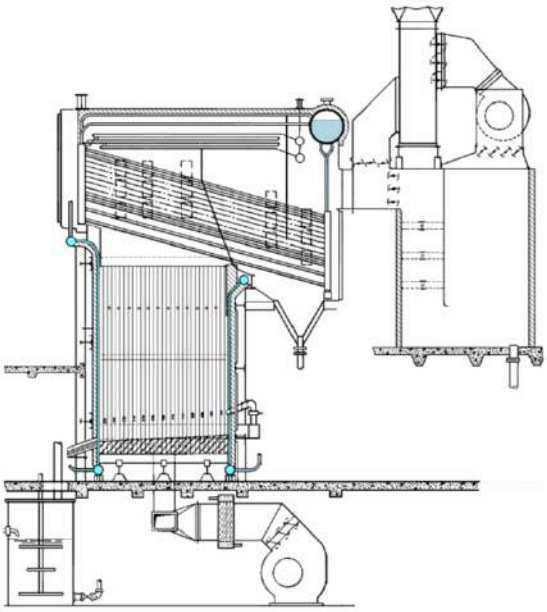


Fig XXVII.18.- Primera caldera de recuperación Tomlinson

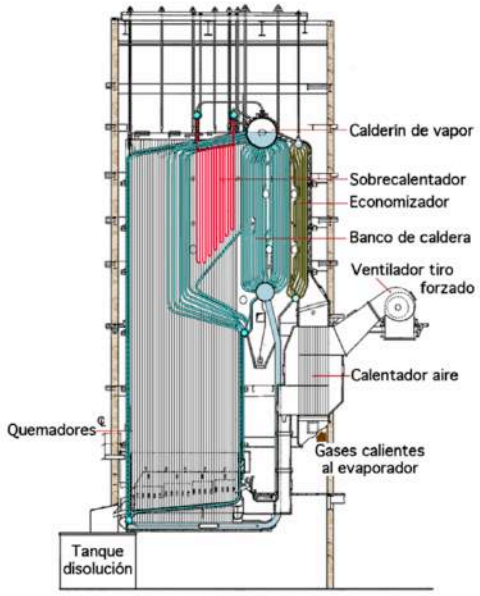


Fig XXVII.19.
Caldera de recuperación Tomlinson de dos calderines

Construcción de paredes.- La construcción de la pared de la caldera Tomlinson pasó del diseño de tubo y refractario, al cerramiento del hogar completamente refrigerado por agua (1946), utilizando clavos de chapa plana para cerrar los espacios entre tubos, minimizar la corrosión de los materiales fundidos y evitar su escape.

El diseño de clavos se sustituyó por la pared membrana de tubos (1963), en la que el sellado estanco a gases, se conseguía en la propia pared, en lugar de la envolvente de la parte posterior de la pared tubular.

Las *paredes del hogar* (1963), se componían de tubos de 3" (76 mm) de diámetro exterior, y 4" (102 mm) de separación entre ejes. El diseño tenía clavos cilíndricos para proteger los tubos, en la zona reductora de la *parte baja del hogar*, ya que sostenían los materiales fundidos solidificados, formando una barrera protectora contra la corrosión medioambiental del hogar.

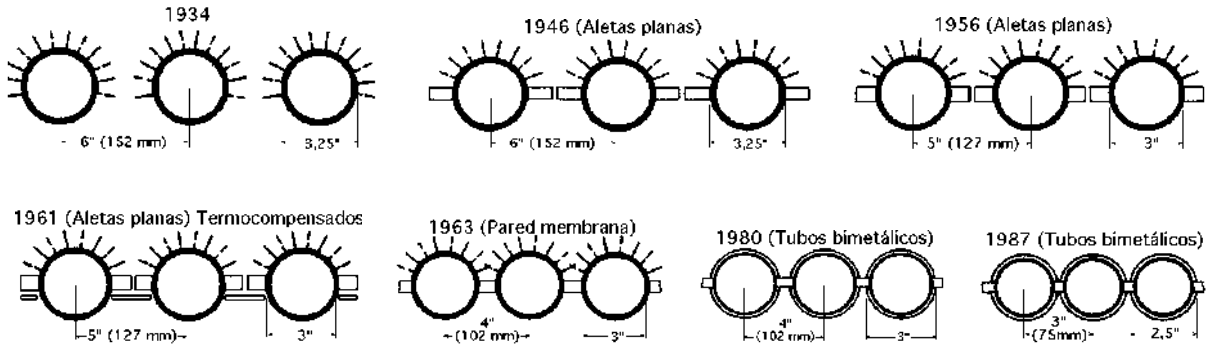


Fig XXVII.20.- Evolución en la construcción de las paredes del hogar

La ventaja de esta construcción incluía $\begin{cases} \text{- } menos\ filtraciones\ de\ aire \\ \text{- } bajo\ mantenimiento\ del\ refractario \\ \text{- } una\ unidad\ completamente\ estanca\ a\ gases \end{cases}$

El diseño de la parte baja del hogar se continuó desarrollando hasta (1980), pasando de la disposición de clavos, a otra de tubos bimetálicos, conformados por dos tipos de capas de las siguientes características: $\begin{cases} \text{- } exterior,\ protectora\ de\ acero\ inoxidable\ austenítico \\ \text{- } interior,\ gruesa\ de\ acero\ al\ C \end{cases}$

La caldera recuperadora con un solo calderín y tubos compuestos de 2,5 (64 mm) de diámetro exterior y varillas membrana de 0,5 (13 mm) de ancho, se diseña en 1987.

Diseño con uno o dos calderines.- La industria de la pulpa y del papel (1980), se vió en la necesidad de incrementar la presión y temperatura del vapor que se generaba en las calderas recuperadoras, tendencia que evolucionó junto con la demanda de hogares mayores, diseño de caldera totalmente soldada y un único calderín; en este diseño el calderín se sitúa fuera del recorrido del flujo de gases y así la caldera recuperadora procesa $\begin{cases} 8.10^6\ lb/día \\ 3{,}6.10^6\ kg/día \end{cases}$ de sólidos, situación que no es posible con dos calderines.

En el diseño con dos calderines, éstos están expuestos a los gases de combustión, lo que limita su longitud.

Diseño de bajo olor.- Para reducir las emisiones malolientes, el evaporador de contacto directo se sustituyó por un evaporador de etapas múltiples, de mayor capacidad, para así obtener una concentración de *licor* óptima. Para el enfriamiento de los gases de combustión, que previamente se efectuaba en el evaporador de contacto directo, se aumentó la superficie del economizador,.

Diseño del sobrecalentador.- Las primeras calderas recuperadoras, de alta presión y temperatura (1957), generaban vapor a $\begin{cases} 1250\ psig\ (87{,}2\ bar) \\ 900°F\ (482°C) \end{cases}$; el diseño con vapor a alta temperatura influía en la disposición de la superficie del sobrecalentador, en el que:

- El banco de entrada al sobrecalentador primario se colocaba a continuación del hogar, con el flujo de vapor por el interior del banco paralelo al flujo de gases.

- Con esta disposición se conseguía que el vapor (más frío) fluyese por el interior de los tubos expuestos a los gases de máxima temperatura y al calor de radiación del hogar

- Esta configuración minimizaba la temperatura del metal de los tubos del sobrecalentador.

- La acumulación de ceniza y los taponamientos en la superficie del sobrecalentador limitaban la disponibilidad de las calderas recuperadoras, lo que se podía evitar incrementando el espaciado lateral en el sobrecalentador.

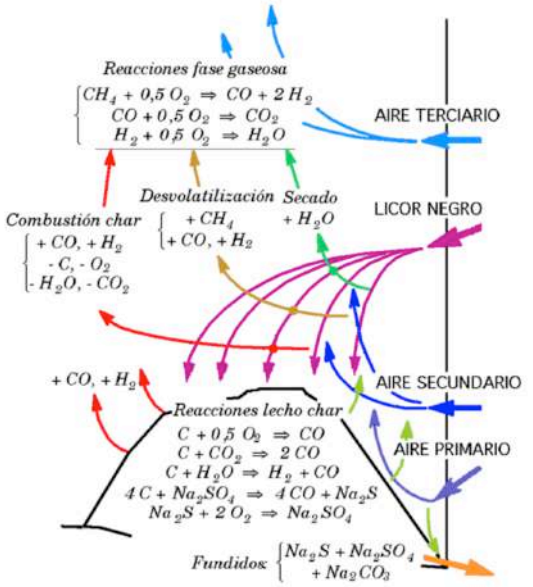


Fig XXVII.21
Reacciones químicas a nivel de tres entradas de aire

Sistema de aire comburente.- La primera caldera recuperadora en la que se introdujo aire en el hogar por tres niveles diferentes (primario, secundario y terciario), se construyó en 1940. En la Fig XXVII.21 se presentan las reacciones químicas en los niveles de entrada de aire.

El sistema (AAM) actualmente en uso, (Gestión Avanzada del Aire), presenta diversas características constructivas, como:

- La utilización de cortatiros de control de velocidad variable, en las portillas de $\begin{cases} aire_{secundario} \\ aire_{terciario} \end{cases}$ *para regular la penetración del aire en el hogar*

- Una disposición entrelazada de portillas, para mejorar la mezcla de los gases en el hogar

- La óptima ubicación de las portillas

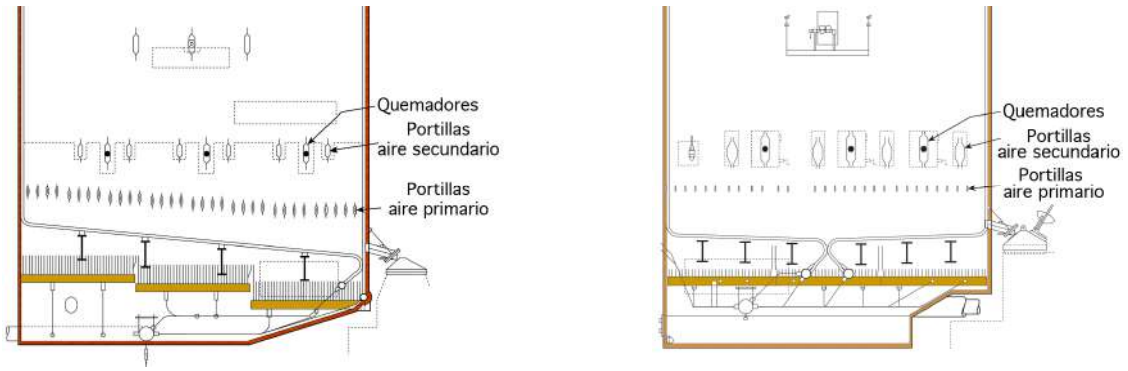


Fig XXVII.22.- Evolución de las portillas de inyección de aire:
a) Con fondo del hogar inclinado, b) Con arreglos de la solera de la caldera de recuperación

XXVII.6.- CONSIDERACIONES DE DISEÑO PARA CALDERAS RECUPERADORAS

DISEÑO DEL HOGAR.- El diseño de la caldera recuperadora y de los equipos asociados tiene como objetivo principal la combustión eficiente del *licor negro*, cuya concentración de sólidos determina si las gotas se han $\begin{cases} \text{- } secado\ en\ suspensión \\ \text{- } depositado\ en\ las\ paredes\ del\ hogar \end{cases}$

El secado en suspensión se utiliza para concentraciones de sólidos superiores al 70%

Para niveles menores, se requiere de un cierto tiempo para el secado de las gotas. El secado se consigue atomizando el *licor* sobre las paredes, entre los niveles de las portillas de $aire_{\ secundario\ y}\ aire_{terciario}$, en donde el *licor* se deshidrata antes de que caiga sobre el lecho de subcoque en la solera.

El $aire_{primario}$ entra en el hogar alrededor del perímetro del lecho de la solera, en donde su atmósfera reductora quema el subcoque en la superficie del lecho, para lograr la máxima reducción de Na_2SO_4 a Na_2S en el material fundido.

El resto del $aire_{comburente}$ se introduce por las zonas de $aire \begin{cases} \text{- } secundario \\ \text{- } terciario \end{cases}$

El aire admitido por las portillas de $aire \begin{cases} \text{- } primario \\ \text{- } secundario \end{cases}$ es el requerido para la combustión estequiométrica del *licor negro*, ya que el $aire_{secundario}$ asegura la mezcla con los gases volátiles que se elevan desde el lecho de subcoque.

La combustión en el nivel de $aire_{secundario}$ alcanza una zona de máxima temperatura en el hogar (por debajo de la zona de atomización del *licor*) para su secado.

El $aire_{secundario}$ limita la altura del lecho de subcoque, facilitando aire comburente a través de la superficie del lecho.

Con el $aire_{terciario}$ se facilita una mayor turbulencia y mezcla, que aseguran la completa combustión de los $\begin{cases} \text{- } gases\ no\ quemados\ que\ suben\ desde\ la\ zona\ de\ aire_{secundario} \\ \text{- } volátiles\ que\ se\ desprenden\ del\ licor\ atomizado \end{cases}$, consiguiéndose una temperatura y perfil de velocidades uniforme, en los gases de combustión que entran en las superficies de convección.

El diseño del hogar de la caldera recuperadora debe conseguir una retirada eficiente de los productos químicos inorgánicos fundidos.

Los gases de combustión y las partículas arrastradas se tienen que enfriar en el hogar, para minimizar su deposición en las superficies de convección.

En el diseño de una caldera recuperadora, *la sección recta del hogar* se define como el producto (*anchura x profundidad*) y se establece para alcanzar un aporte de calor, por los sólidos del *licor ne-*

gro, de $\begin{cases} 800.000 \div 850.000\ Btu/ft^2 h \\ 2{,}52 \div 2{,}68\ MW_t/m^2 \end{cases}$

Cuanto menor sea el poder calorífico de los sólidos, mayor es la sección recta que tendrá el hogar. Una sección recta sobredimensionada puede provocar la existencia de puntos fríos en el lecho, que: $\begin{cases} \text{- } limitan\ la\ eficiencia\ de\ la\ reducción \\ \text{- } originan\ el\ oscurecimiento\ que\ se\ presenta\ en\ un\ hogar\ inestable \\ \text{- } originan\ complicaciones\ en\ la\ regulación\ de\ la\ carga,\ aunque\ la\ combustión\ sea\ estable \end{cases}$

Una sección recta por debajo del tamaño adecuado, incrementa los efluvios y arrastres.

Para seleccionar la *anchura* y *profundidad* del hogar, se elige una relación $\frac{Profundidad}{Anchura}$ entre 1 y 1,15 para facilitar una disposición $\begin{cases} \text{- } efectiva\ de\ las\ portillas\ de\ aire\ comburente \\ \text{- } económica\ de\ las\ superficies\ del\ paso\ de\ convección \end{cases}$

En hogares pequeños de calderas recuperadoras, diseñados para temperaturas de vapor altas, se utiliza una relación algo mayor, ya que el aumento de la profundidad permite acomodar una mayor superficie termointercambiadora del sobrecalentador. La *altura del hogar* se determina teniendo en cuenta la superficie termointercambiadora radiante del hogar, requerida para enfriar los gases de combustión a una temperatura inferior a los 1700ºF (927ºC).

La *superficie de la solera y paredes*, en la parte inferior del hogar, se protegen contra la corrosión provocada por las partículas fundidas y por los gases parcialmente quemados.

En la construcción del hogar y la solera se emplean tubos compuestos bimetálicos que se prolongan 3 ft (0,9 m) por encima de las portillas de $aire_{terciario}$; por encima de esta cota se utilizan tubos de acero al C y paredes membrana.

Para configurar las portillas de aire u otras aberturas, se sueldan placas marco a los tubos doblados; en estas zonas se originan tensiones localizadas, estando sometidas las placas marco a la corrosión y al retroceso de las llamas, lo que afecta al flujo de aire que fluye por la portilla, provocando fisuras que se podrían propagar hacia los tubos de la pared del hogar. Las aberturas de los modernos hogares se diseñan sin placas marco, para minimizar ese riesgo.

Disposición de la bóveda superior o nariz del hogar.- Como la combustión se completa en la zona terciaria, las paredes del hogar refrigeradas por agua y el volumen del mismo por encima de esta zona facilitan $\begin{cases} \text{- } la\ superficie\ necesaria \\ \text{- } el\ tiempo\ de\ residencia\ para\ enfriar\ los\ gases \end{cases}$, hasta unas temperaturas que resulten efectivas para el funcionamiento de los sopladores, con el fin de retirar la ceniza de las superficies del paso de convección.

La nariz del hogar, tiene varias funciones:

- Apantalla y protege el sobrecalentador del calor de radiación del hogar

- La penetración de la nariz hacia el interior del hogar contribuye a distribuir uniformemente los gases que entran al sobrecalentador

- La turbulencia delante y detrás de la nariz obliga a recircular los gases en el banco tubular del sobrecalentador, con un flujo en retroceso entre el sobrecalentador y la cara superior de la nariz, con lo que se impide que los gases calientes puedan circunvalar las superficies del sobrecalentador

- El ángulo de inclinación de la nariz debe minimizar la ceniza depositada en esta superficie

Pantalla de hogar.- En algunas calderas recuperadoras que se diseñan para bajas temperaturas del vapor, la superficie termointercambiadora del sobrecalentador resulta insuficiente para enfriar adecuadamente los gases de combustión, antes de que entren en el banco de caldera.

- Para absorber el exceso de calor, se puede utilizar una pantalla de hogar, (no recomendable), manteniendo siempre una temperatura de humos aceptable cuando entran en la sección del banco de caldera

- La absorción de calor se realiza mediante una superficie de hogar con más altura, o con un sobrecalentador sobredimensionado

Cuando se utiliza una pantalla de hogar, los tubos que la componen se diseñan con un amplio espaciado lateral, que impide posibles taponamientos; la sección horizontal de la pantalla se inicia dentro de la nariz del hogar, con el fin de limitar su longitud; los tubos de la sección horizontal de la pantalla se disponen juntos para facilitar una integridad estructural.

Superficie de convección.- A la salida del hogar, los gases de combustión atraviesan los bancos del sobrecalentador refrigerado por vapor, hacia el banco del flujo de caldera, y finalmente llegan al economizador.

Conforme los humos se enfrían la ceniza arrastrada se hace menos viscosa y se adhiere menos a las superficies tubulares, por lo que en los bancos de convección se puede reducir progresivamente el espaciado entre tubos; ésto da lugar a $\begin{cases} \textit{- mayores velocidades de los humo} \\ \textit{- una mejora en la transferencia de calor por convección} \end{cases}$, lo que permite un diseño más económico, dado que se requiere una menor superficie termointercambiadora

Sobrecalentador.- Las superficies del sobrecalentador están expuestas a las temperaturas más altas de los humos, por lo que están dispuestos con espaciados laterales del orden de 12” (305 mm), dando lugar a velocidades de los humos y temperatura de los tubos relativamente bajas, reduciendo la corrosión y permitiendo utilizar aceros de baja aleación, más baratos.

Las temperaturas se reducen:

- Haciendo circular en cada tubo, un flujo de vapor alto

- Disponiendo que el vapor, más frío, fluya por los tubos que están expuestos a las temperaturas más elevadas de los humos

- Colocando la mayoría de los bancos tubulares del sobrecalentador detrás de la nariz del hogar, protegidos de la radiación directa del mismo

El vapor saturado procedente del calderín entra en los tubos del primer banco del sobrecalentador primario, y después fluye por los bucles tubulares, circulando en paralelo con el flujo de humos.

El sobrecalentador secundario se ubica en una región de humos más fría, con los flujos de vapor y humos en contracorriente.

A veces se dispone un tercer sobrecalentador con flujos de vapor y humos en contracorriente, que se ubica detrás del banco del sobrecalentador secundario, alcanzándose un grado de aproximación razonable entre la temperatura de los humos y el vapor. Con esta disposición, los materiales de tubos para el sobrecalentador permiten temperaturas finales del vapor del orden de 950ºF (510ºC).

Los bancos del sobrecalentador son superficies colgadas; los tubos se conectan con sujeciones flexibles, facilitando la expansión independiente de cada tubo, movimiento que es crítico por lo que respeta a la efectividad operativa de los sopladores. La carencia de sujeción en los tubos, dentro de un mismo banco, puede inducir al fallo de los soportes superiores del banco.

Banco de caldera.- Las calderas recuperadoras modernas del proceso Kraft, incorporan un único calderín, con un banco de caldera de largo recorrido, Fig XXVII.23, dispuesto aguas abajo del sobrecalentador. Los gases a su paso por el sobrecalentador y por los tubos pantalla de la pared posterior, se enfrían por debajo de la temperatura de ablandamiento de la ceniza, antes de entrar en el banco de caldera. Para las cenizas con temperaturas de ablandamiento muy bajas, hay que prestar atención a la ubicación de los sopladores.

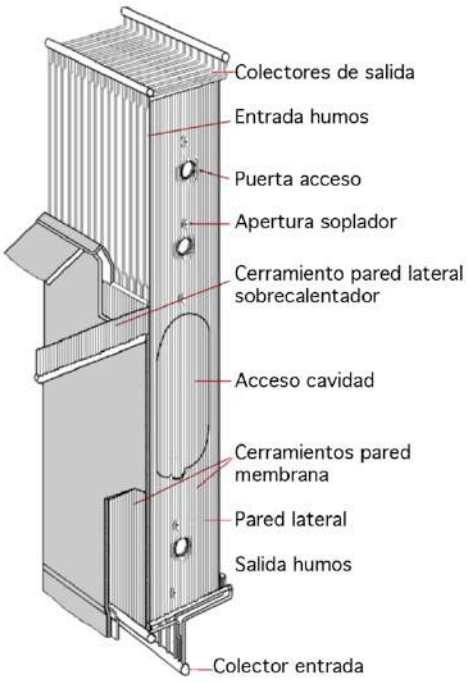


Fig XXVII.23.- Banco de caldera

Los tubos de cada sección se conectan al colector

- *inferior por el que entra el agua*
- *superior por el que sale la mezcla vapor-agua*

Cuando los humos entran en el banco, el fluido fluye paralelamente a los tubos, que ofrecen así una limpieza fácil.

Dentro del banco hay una cavidad central que acomoda sopladores retráctiles, y que permite el acceso del personal para la inspección visual de los tubos próximos a la entrada de la lanza de sopladores.

Las deposiciones de ceniza retiradas durante el soplado, se recogen en una tolva conectada al cerramiento del banco de caldera. Los colectores de entrada a la sección tubular están espaciados y escalonados verticalmente, al tresbolillo, para facilitar la caída

de la ceniza desprendida hacia la tolva.

La deposición de partículas por impacto sobre los tubos del banco de caldera, es menos probable cuando la orientación del flujo de humos se dispone a lo largo de los tubos del banco, por lo que en el tramo descendente del mismo se puede incrementar la velocidad de los humos.

Para mejorar la transferencia de calor, a cada tubo se sueldan aletas longitudinales, lo que minimiza la concentración de tensiones residuales, incluso, para aletas grandes de 2,5 (62,5 mm).

Economizador.- La superficie termointercambiadora de la caldera se fija, para una temperatura de salida de los humos del orden de 800ºF (427ºC), siendo la temperatura y presión del vapor saturado en el calderín de $\begin{cases} 610ºF\ (321ºC) \\ 1650\ psig\ (114{,}8\ bar) \end{cases}$ lo que permite utilizar una envolvente de acero al C para el cerramiento de los bancos del economizador, situados aguas abajo.

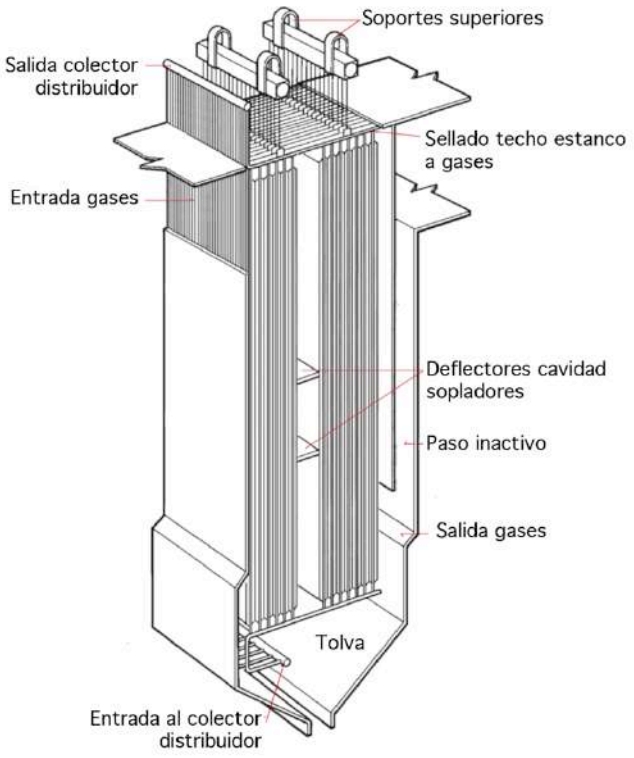


Fig XXVII.24.- Economizador

El economizador modular tiene tubos aleteados verticales, dispuestos en múltiples secciones; cuenta con un flujo de agua ascendente y un flujo de gases descendente, Fig XXVII.24.

La disposición más común consta de dos bancos; los humos entran por la parte superior de ambos bancos, de modo que el gas desciende y ofrece una gran facilidad de limpieza. Al igual que para el banco de caldera, se dispone una cavidad central, destinada a alojar los sopladores retráctiles.

Las deposiciones de ceniza desprendidas durante el soplado, se recogen en tolvas unidas a la envolvente del economizador.

La superficie termointercambiadora del economizador se establece para alcanzar una temperatura final de salida de los humos del orden de 100ºF (56ºC), más alta que la temperatura del agua de alimentación.

Por problemas de corrosión en el lado frío, se establece una temperatura mínima de salida de los humos de 350ºF (177ºC)

Para proteger las superficies tubulares de la corrosión, la temperatura mínima recomendada para el agua de alimentación que entra en el economizador, es de 275ºF (135ºC), que puede ser menor, 250ºF (121ºC), si se la trata adecuadamente.

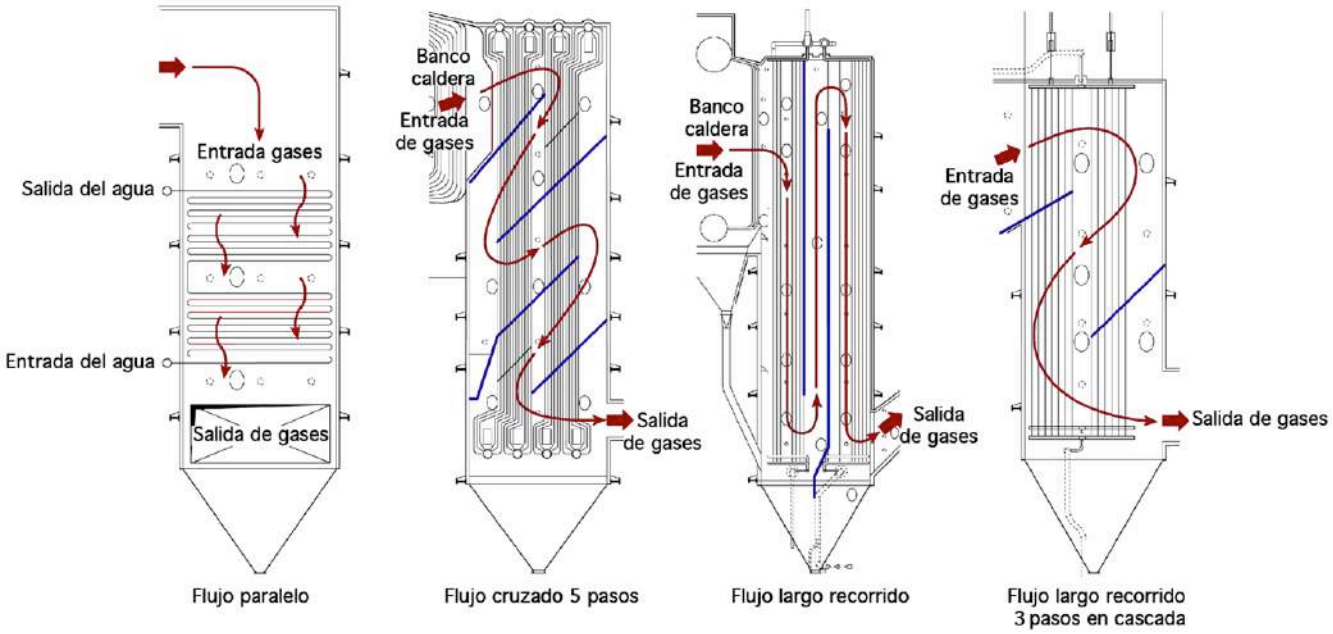


Fig XXVII.25.- Disposiciones del economizador de la caldera de recuperación

Sistema de disparo de emergencia.- En el diseño y funcionamiento de calderas recuperadoras de *licor negro*, hay que evitar que entre agua en el volumen del hogar, incluyendo la que pueda arrastrar el aire comburente.

Cuando $\begin{cases} \text{- } \textit{el agua entra en el recinto del hogar} \\ \text{- } \textit{existe una fuga en las partes a presión del cerramiento del hogar} \end{cases}$, se realiza un disparo de emergencia, si no es posible realizar antes una rápida retirada de servicio de la unidad; la caldera se tiene que vaciar lo más rápidamente posible, hasta un nivel de 8 ft (2,4 m) por encima del punto central de la solera del hogar.

El combustible auxiliar puede explotar, cuando se enciende la mezcla de combustible acumulada en determinados espacios del hogar, caldera, conductos y ventiladores que conducen los gases a la chimenea. Una explosión en el hogar se produce por la ignición del combustible acumulado, cuando el aire comburente se encuentra en la proporción de mezcla explosiva. El contacto de los materiales fundidos con el agua provoca su rápida vaporización y una explosión muy potente, con la consiguiente onda de choque.

XXVII.7.- SISTEMAS AUXILIARES DE LA CALDERA RECUPERADORA

EVAPORADOR DE LICOR NEGRO.- La alta concentración de sólidos de *licor negro* requerida para una combustión eficiente, se obtiene mediante un proceso de evaporación del agua del *licor negro* pobre, en etapas múltiples. Un evaporador de etapas múltiples, Fig XXVII.26, consta de una serie de etapas vaporizadoras que operan a diferentes presiones.

El *licor negro* débil, para su concentración hasta un contenido en sólidos del 80%, penetra en

la planta de evaporación a 90ºC y baja presión (vacío), en unas cámaras en las que se logra una cierta evaporación del agua por flash, lo que a su vez permite controlar adecuadamente los compuestos volátiles que pasan al sistema de gases olorosos de la planta, por cuanto la cantidad de éstos, desprendida del *licor*, es grande cuando éste se somete al flash por primera vez al entrar en la planta; por bombeo se lleva desde la unidad (6) a la (1). El *licor negro* una vez concentrado se almacena en un tanque y se mezcla con el polvo del precipitador electrostático, reincorporando al proceso los elementos químicos contenidos en las sales del polvo.

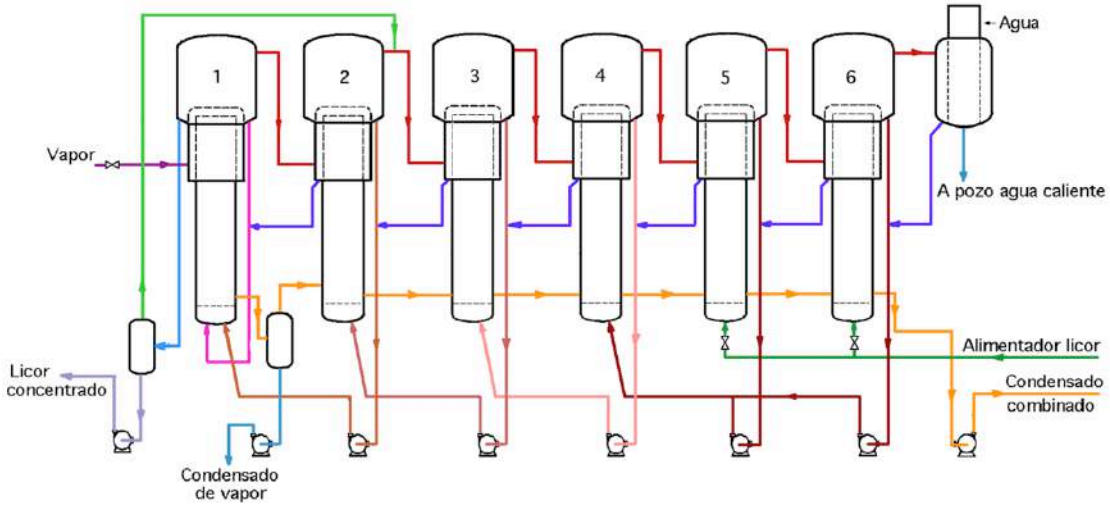


Fig XXVII.26.- Evaporador de escalones múltiples

El vapor procedente de una etapa se suministra a la siguiente, que opera a menor presión que la anterior; del agua evaporada del *licor pobre* se obtiene la misma cantidad de vapor a alta presión.

Los evaporadores modernos, como parte de cada etapa vaporizadora, incluyen un concentrador en la secuencia de flujo para alcanzar la concentración final del *licor*.

Las etapas pueden ser con circulación forzada, y diseñadas para controlar las incrustaciones en la superficie termointercambiadora que pueden desarrollar los compuestos solubles e insolubles contenidos en el *licor negro* sobresaturado.

- La evaporación y concentración del licor dan lugar a sales y compuestos inorgánicos, que exceden sus límites de solubilidad y precipitan formando lodos

- Si las partículas de lodo se reciclan, los compuestos que precipitan se depositan en una superficie relativamente grande, en lugar de hacerlo en las paredes de los tubos, minimizando la incrustación

- Las altas presiones y velocidades de circulación del licor en los tubos eliminan la ebullición en el intercambiador de calor, en contraste con un concentrador de tipo pelicular en el que la ebullición se debe producir en los tubos

- Con altas concentraciones, la ebullición en los tubos endurece los compuestos insolubles sobre las superficies tubulares

Cuando el *licor* procede de vegetales especialmente fibrosos, con más del 45% de sólidos, no es posible una elevada evaporación de sólidos; estas especies están asociadas a altas viscosidades y contenidos de sílice, que provocan ensuciamientos severos de la superficie del evaporador; en estas instalaciones se utiliza, con mayor eficiencia, la evaporación de contacto directo, en la que el *licor* y los humos se conducen de forma conjunta.

- Mientras en el evaporador se produce un descenso de temperatura, la entalpía de $\begin{cases} \text{- los humos} \\ \text{- el agua evaporada} \end{cases}$ *presentes son prácticamente iguales a la entalpía del* $\begin{cases} \text{- gas} \\ \text{- licor negro} \end{cases}$ *que entraron en el evaporador*

- La diferencia entre ambos valores se considera como $\begin{cases} \text{pérdida por radiación desde el evaporador} \\ \text{fuga de aire hacia el evaporador} \\ \text{calor sensible aportado o absorbido por el licor negro} \end{cases}$

- El contacto del gas acidifica el licor, por absorción de CO_2 y SO_2, con lo que la solubilidad de los sólidos disueltos decrece, siendo necesaria una agitación continua; la acidificación da lugar a compuestos malolientes que se integran en el flujo de gases

Los evaporadores de contacto directo que se utilizan en las unidades de calderas recuperadoras pueden ser tipo $\begin{cases} \text{- ciclón} \\ \text{- cascada} \end{cases}$

Evaporador ciclón.- Tiene una entrada tangencial de gases cerca del fondo cónico, Fig XXVII.27.

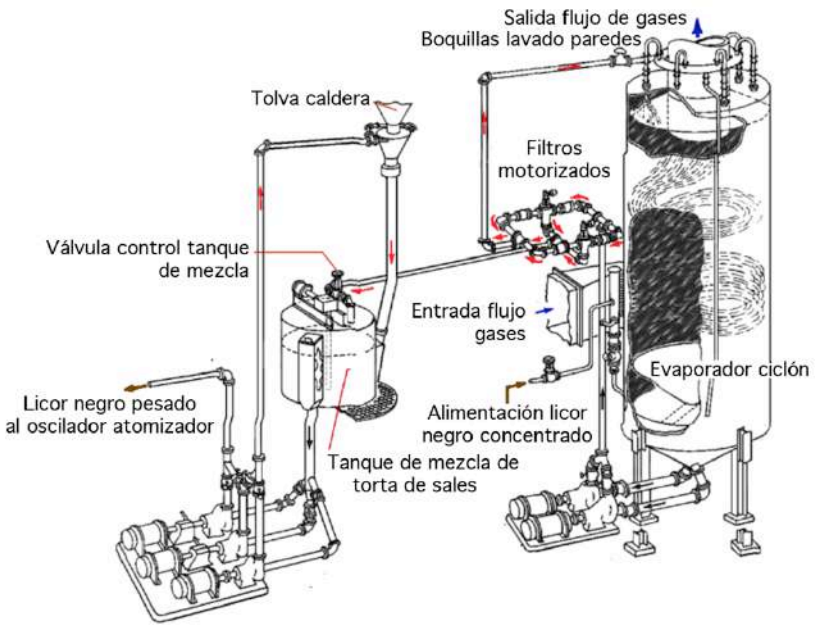


Fig XXVII.27.- Evaporador ciclón

- Los gases fluyen en espiral hacia la parte superior del recipiente cilíndrico, del que salen por una conexión axial

- El contacto entre los gases y el licor negro se facilita atomizando éste a la entrada del gas

- Las gotas de licor se mezclan con los gases a alta velocidad y se centrifugan hacia la pared del cilindro

- El licor reciclado fluye por las paredes del cilindro hacia abajo, arrastra las gotas y las partículas de gas hacia la parte inferior del evaporador, salen a través del drenaje y se llevan a un tanque sumidero

- Desde este tanque se recicla licor hacia la parte superior del evaporador, a fin de mantener húmeda la pared interior y prevenir la acumulación de ceniza o un secado localizado

Evaporador en cascada.- Consta de elementos tubulares espaciados horizontalmente, soportados entre dos placas laterales circulares, configurando una rueda, parcialmente sumergida en una piscina de licor contenida en la carcasa del evaporador.

- Los tubos mojados giran lentamente dentro del flujo de gases

- Cuando los tubos se elevan sobre el baño de licor, la superficie impregnada con licor negro contacta con los gases que fluyen a través de la rueda

OXIDACIÓN DEL LICOR NEGRO.- Cuando se utiliza un evaporador de contacto directo, se puede reducir el olor oxidando los compuestos de S en el *licor*, antes de su introducción en el evaporador; la oxidación estabiliza los compuestos sulfurosos para evitar su reacción con los gases, en el interior del evaporador, y la consiguiente liberación de los compuestos de mercaptanos.

La oxidación reduce, pero no elimina, la descarga de compuestos gaseosos malolientes. La principal fuente de mal olor la constituye el propio evaporador de contacto directo; el olor se genera cuando los gases de combustión calientes entran en contacto con el gas sulfuro de hidrógeno del *licor negro*:

$$2\,NaHS + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2H_2S$$

La oxidación estabiliza el S del *licor negro* y lo convierte en tiosulfato, según la reacción:

$$2\,NaHS + 2\,O_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$$

La oxidación del *licor negro* supone una inversión elevada y altos costes de operación.

Las instalaciones modernas de unidades recuperadoras incorporan evaporadores de etapas múltiples, eliminando así la necesidad de un evaporador de contacto directo.

XXVII.8.- CALDERAS RECUPERADORAS DE LICOR NEGRO

Las calderas recuperadoras tienen como misión recuperar los productos químicos de la pulpa, y se mantienen, para un determinado flujo de alimentación de *licor negro*, con una carga base, al contrario que las calderas energéticas de plantas termoeléctricas, en las que el flujo de combustible se modifica en función de la demanda.

La concentración de sólidos del *licor negro* varía con el régimen de:

- Reciclado de las cenizas desprendidas de las superficies termointercambiadoras

- Recogida en el precipitador

- Retorno al sistema de flujo del licor negro

Se pueden presentar fluctuaciones, según la:

- Superficie que están limpiando los sopladores

- Frecuencia de la operación de soplado

- Secuencia de golpeo de las placas colectoras del precipitador

El diseño del sistema de *licor negro* debe facilitar una dispersión uniforme de la ceniza en el *licor negro*, minimizando la fluctuación de sólidos en el quemador, cuando:

- Se incrementa la concentración de sólidos en el licor negro

- Los quemadores se mantienen en una posición fija

- El secado del licor tiene lugar durante la atomización y no en las paredes

El sistema dispone de un calentador que ajusta la temperatura del *licor negro* a la requerida para alcanzar una óptima combustión y un mínimo arrastre de gotas de *licor negro* por la corriente del flujo de humos; el *licor negro* se calienta en un termointercambiador de carcasa y tubos, empleando vapor de baja presión en el lado de la carcasa y circulando el *licor negro* por el interior de los tubos.

Existen dos diseños de calentador, que operan con una incrustación mínima sobre la superficie termointercambiadora y que permiten largos períodos de operación sin limpieza.

- El primero utiliza un termointercambiador convencional con flujo de licor negro de un paso, y alta velocidad en los tubos de superficie pulida, para evitar la formación de escamas e incrustaciones

- El segundo recicla el licor negro a través de un termointercambiador estándar, con superficie tubular de acero inoxidable y altas velocidades para evitar la formación de incrustaciones

Si la concentración de sólidos en el *licor* aumenta por encima del 70%, el almacenamiento puede llegar a convertirse en un problema, siendo cada vez más difícil mezclar la ceniza reciclada en el *licor negro* altamente concentrado.

La ceniza reciclada puede retornar a un flujo de *licor* de concentración intermedia, del orden de un 65%, antes de su evaporación final en un concentrador.

En este tipo de disposición, el *licor* se dirige hacia el hogar de la caldera recuperadora desde un tanque de expansión del producto del sistema evaporador.

La temperatura del *licor*, tal como se quema, se establece mediante el control de la presión de operación del tanque de expansión.

QUEMADORES DE LICOR NEGRO.- Existen dos diseños $\begin{cases} \textit{- el oscilador} \\ \textit{- el de barrido vertical limitado (LVS)} \end{cases}$

Quemador oscilador.- Se emplea cuando la concentración de sólidos en el *licor* es menor del

68%, (licores de baja concentración). El oscilador atomiza el *licor negro* sobre las paredes del hogar, en las que se deshidrata, y posteriormente cae sobre el lecho de subcoque.

Los quemadores osciladores se ubican en el centro de la pared del hogar, entre las portillas de $aire \begin{cases} - \textit{ secundario} \\ - \textit{ terciario} \end{cases}$ y giran y oscilan continuamente; atomizando el *licor negro* y

una ancha zona de las paredes por encima de la solera. Para la combustión con oscilador la operación más satisfactoria se consigue con *licor negro* a 230ºF (110ºC) y 30 psig (3,1 bar).

Quemador de barrido vertical limitado (LVS).- Se emplea cuando la concentración de sólidos en el *licor* es superior al 68%; el secado se completa en el proceso de atomización del *licor negro* hacia el interior del hogar, minimizando el *licor* sobre las paredes.

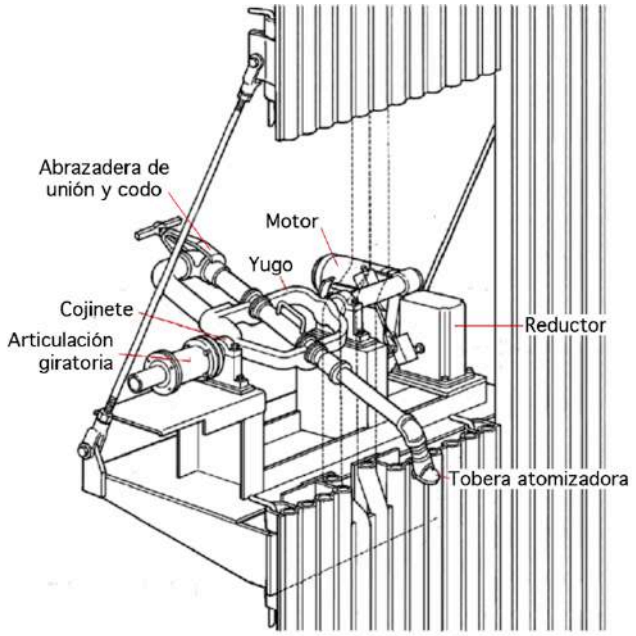


Fig XXVII.28.- Quemador de barrido vertical limitado (LVS)

Normalmente se usa en posición fija, aunque puede efectuar un barrido vertical para quemar licores bajos en sólidos o con pobres características de combustión.

La temperatura y presión del *licor negro* atomizado influyen en el funcionamiento de la caldera recuperadora, ya que cuando son bajas dan lugar a gotas grandes de *licor negro* atomizado, lo que minimiza el arrastre de éstas por los humos.

Cuando el secado se produce sobre la pared, las gotas grandes de *licor negro,*

$\begin{cases} - \textit{ maximizan el licor atomizado sobre la pared} \\ - \textit{ minimizan el secado durante la atomización} \end{cases}$

Cuando el *licor negro* se atomiza sobre las paredes, se deposita, crece y cae a la solera de subcoque; la mayor parte de este subcoque depositado frente a las portillas de $aire_{primario}$ requiere el 40 $\div$ 50% del $aire_{primario}$.

Cuando el secado tiene lugar durante la atomización en la zona de $aire_{primario}$, alrededor de la periferia de la unidad se deposita un mínimo de subcoque, y se precisa menos flujo de $aire_{primario}$ para mantener el subcoque frente a las portillas de $aire_{primario}$.

SISTEMAS DE CENIZA.- Los compuestos de Na arrastrados por los gases de combustión se originan a partir de los efluvios y arrastre de gotas, procedentes de la parte inferior del hogar.

La ceniza resultante se separa del flujo de humos y se recoge en tolvas ubicadas bajo los mó-

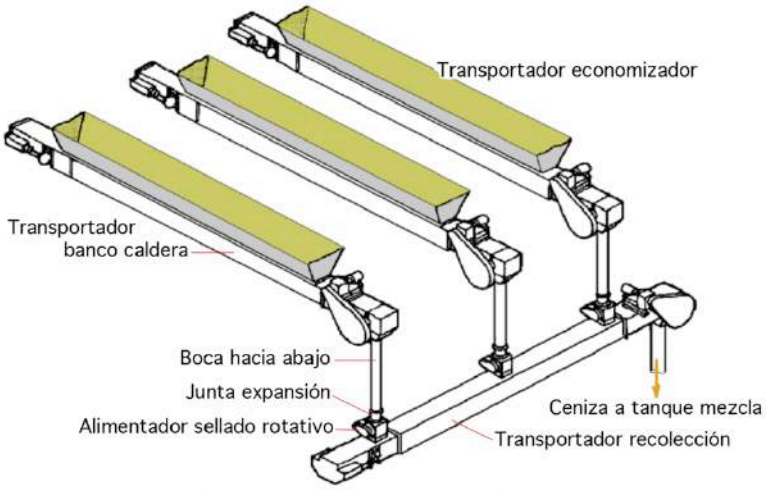


Fig XXVII.29.- Transporte mecánico de ceniza seca

dulos de la caldera y el economizador y un precipitador electrostático elimina prácticamente la ceniza residual.

La mayor parte de la ceniza arrastrada es Na_2SO_4 y se conoce como *torta de sal*; la ceniza recogida en $\begin{cases} \text{- } las\ tolvas \\ \text{- } el\ precipitador \end{cases}$ se recicla y mezcla con el *licor negro* en un tanque de mezcla, para recuperar sus contenidos de Na y S.

La sal se lleva al tanque de mezcla por medio de:

- *Un sistema hidráulico de lodos húmedos de ceniza (transporte húmedo)*

- *Mediante un transporte mecánico de cadena con paletas para ceniza (Transporte seco) Fig XXVII.29*

El sistema de *ceniza seca* se puede equipar con dos tanques de mezcla:

- *Uno para la ceniza de las tolvas de caldera y economizador*

- *Otro para la ceniza del precipitador*

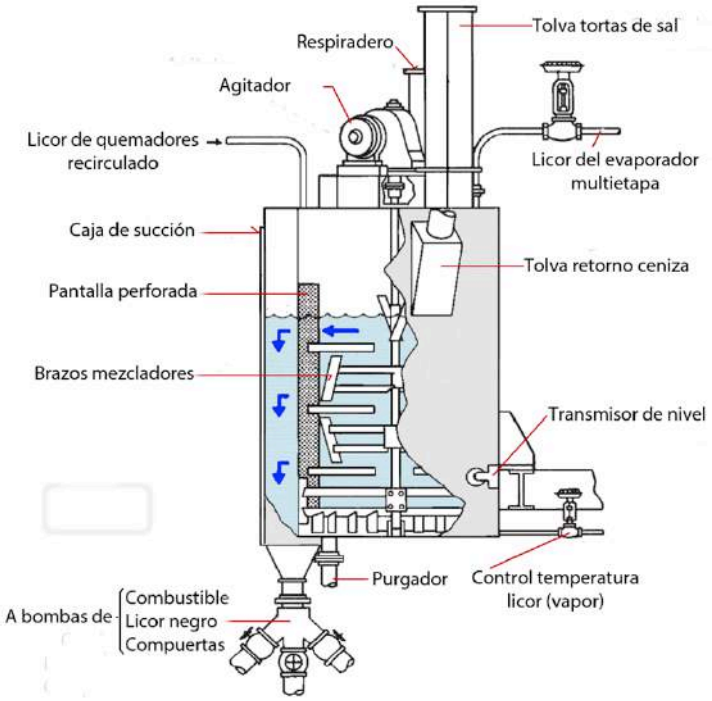


Fig XXVII.30.- Tanque de mezcla de torta de sal

En el sistema de retirada de ceniza húmeda, el *licor negro* fluye a través de las tolvas para transportar hidráulicamente la ceniza recogida; la salida de tolvas descarga por medio de tuberías en el tanque de mezcla; las tuberías se pueden obstruir con ceniza, por lo que un rebose de *licor ne-*

gro puede dar lugar a problemas de seguridad y limpieza, lo que ha motivado una gran aceptación del sistema seco de transporte de ceniza, aunque requiere más mantenimiento que el transporte hidráulico de ceniza.

El tanque de mezcla, Fig XXVII.30, incluye un tamiz para asegurar que todo el material que pase por las bombas de combustible, sea lo suficientemente pequeño como para poder circular fácilmente por las toberas del quemador.

SISTEMA DE AIRE COMBURENTE.- El aire comburente se facilita en tres niveles: primario, secundario y terciario, Fig XXVII.31, lo que permite optimizar las características funcionales de las diversas zonas del hogar, siendo la zona $\begin{cases} \text{- } \textit{reductora la inferior del hogar} \\ \text{- } \textit{de secado del licor negro la intermedia} \\ \text{- } \textit{de combustión completa la superior} \end{cases}$

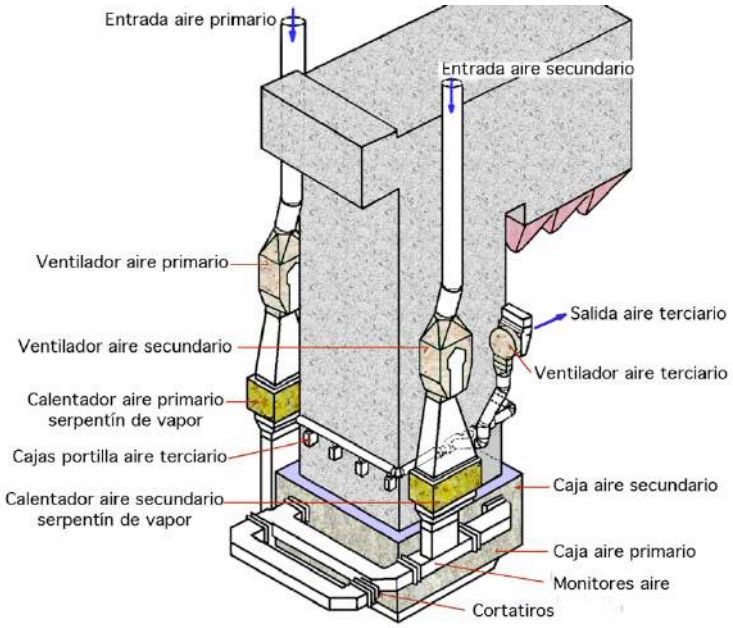


Fig XXVII.31.- Sistema con tres zonas de aire y tres ventiladores

El flujo de $aire_{primario}$ estabiliza la combustión y procura la zona caliente de reducción de los materiales fundidos; si para lograr estos objetivos el flujo de $aire_{primario}$ aumenta más allá de lo necesario, la cantidad de Na_2S reoxidada a Na_2SO_4 se incrementa. El aire que falta para el estequiométrico, se introduce como $aire_{secundario}$ por encima del lecho de subcoque, que:

- *Controla* $\begin{cases} \text{- } \textit{el régimen de secado del licor negro} \\ \text{- } \textit{la combustión de volátiles} \end{cases}$

- *Minimiza la formación de* NO_x

El aire restante requerido para completar la combustión, se introduce como $aire_{terciario}$.

El sistema de aire se puede disponer con: $\begin{cases} \text{- un ventilador simple} \\ \text{- dos ventiladores} \begin{cases} \text{uno primario} \\ \text{otro secundario + terciario} \end{cases} \\ \text{- tres ventiladores} \end{cases}$

Para flexibilizar el funcionamiento se proveen derivaciones entre ambos lados de la unidad recuperadora para el $aire \begin{cases} \text{- primario} \\ \text{- secundario} \end{cases}$ y, para el $aire_{terciario}$ una conexión entre las zonas frontal y posterior.

Las portillas de $aire_{primario}$ van dispuestas en las cuatro paredes del hogar, a unos 3 ft (0,9 m) sobre el nivel de la solera; el aire se introduce por ellas a baja velocidad, a una presión estática de $\begin{cases} 3 \div 4\ wg \\ 0{,}75 \div 1\ kPa \end{cases}$, que es suficiente para impedir la entrada del lecho, elevando el aire al subcoque que está frente a las portillas sobre el lecho y manteniendo la ignición.

Por las portillas del nivel secundario se admite la mitad del aire total, a la presión y velocidad necesarias para penetrar en el hogar a $\begin{cases} 4 \div 6\ ft \\ 1{,}2 \div 1{,}8\ m \end{cases}$ por encima de las portillas de $aire_{primario}$.

En cada portilla se dispone un cortatiros de velocidad.

La mezcla del $aire_{secundario}$ con los gases ascendentes procedentes del lecho, da lugar a la combustión de los volátiles, generandose el calor necesario para el secado durante la atomización del *licor negro*; la zona secundaria es la de mayor temperatura dentro del hogar de la caldera recuperadora.

- El $aire_{secundario}$ viene determinado por $\begin{cases} \text{- la combustión requerida para el secado del licor negro} \\ \text{- el control de la altura del lecho} \end{cases}$, y decrece cuando aumenta la concentración de sólidos del licor negro.

Las portillas de $aire_{secundario}$ se disponen en las paredes más largas del hogar, las laterales, ya que el hogar suele tener más profundidad que anchura. El resto del aire a temperatura ambiente, se admite a través de las portillas de $aire_{terciario}$ ubicadas por encima de las lanzas de *licor negro*; en cada portilla se usan cortatiros de velocidad, que se disponen en las paredes frontal y posterior

El flujo terciario aumenta proporcionalmente al incremento de los sólidos.

La acumulación de materiales fundidos y subcoque puede restringir la apertura de las portillas de aire y provocar un malfuncionamiento; la reducción del área de paso de una portilla de aire afecta a la presión y al flujo de aire en la misma; si se controla:

- El flujo de aire, su presión se incrementa, lo que produce un empuje sobre el lecho, alejándolo de la pared del hogar

- La presión, el taponamiento de las portillas implica un descenso del flujo de aire

Esto da lugar a una combustión menos efectiva en la zona primaria, con un descenso en la temperatura del hogar y un incremento de las emisiones.

SISTEMA DE LIMPIEZA DE LAS PORTILLAS.- Las portillas de $aire_{primario}$ se limpian continuamente en forma automática manteniendo así un área de flujo constante, lo que estabiliza la combustión en el hogar inferior con una eficiencia térmica máxima y bajas emisiones.

Las portillas de $aire\begin{cases}-\ secundario\\-\ terciario\end{cases}$ se limpian periódicamente, ya que el taponamiento que en ellas tiene lugar es menos severo que en las primarias; el equipo de limpieza está integrado en los cortatiros de control de velocidad, lo que facilita la sincronización de los accionamientos de los cortatiros y de los limpiadores.

Para mejorar la estabilidad en el hogar inferior, el aire de los niveles primario y secundario se precalienta en un calentador de aire con serpentín de vapor, utilizando vapor de baja presión a $\begin{cases}50\div60\ psig\\4,4\div5,5\ bar\end{cases}$

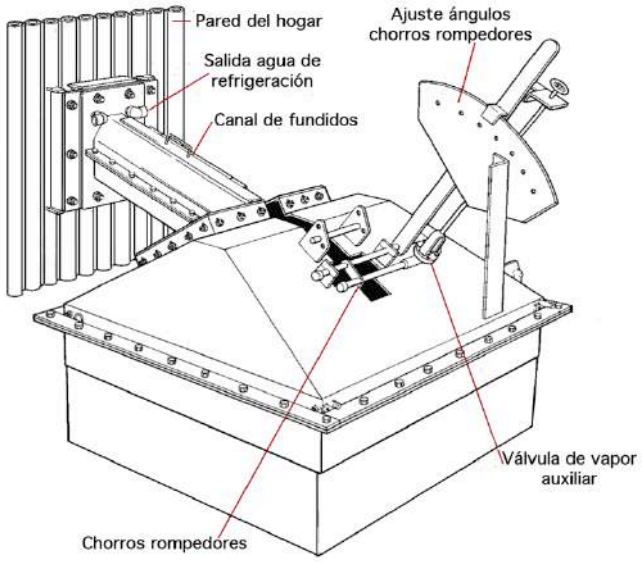


Fig XXVII.32.- Campana para la evacuación de fundidos y disposición de chorros rompedores

Si se realiza un precalentamiento adicional, con vapor a $\begin{cases}150\div165\ psig\\11,3\div12,4\ bar\end{cases}$, en el aire comburente se puede alcanzar una temperatura de 300ºF (149ºC).

Cuando se queman licores negros de bajo poder calorífico o con fibras no leñosas, el aire se precalienta hasta 400ºF (204ºC).

SISTEMA DE HUMOS.- Los humos que salen del economizador se conducen por:

- Medio de dos conductos hacia las dos cámaras del precipitador electrostático equipadas con compuertas o cortatiros de aislamiento; cada cámara del precipitador tiene capacidad para operar con el 70% de la

carga de la caldera recuperadora; en el diseño de la cámara del precipitador, el flujo de humos incluye el vapor de sopladores y el $aire_{exceso}$ *con los que debe operar la caldera a carga reducida*

- El ventilador de tiro inducido que descarga en la chimenea; la velocidad del ventilador controla la presión interior del hogar y, como está aguas abajo del precipitador, trabaja con un gas más limpio

SISTEMA DE LIMPIEZA DE LA CENIZA.- El arrastre de ceniza por los humos del hogar depende de $\begin{cases} \text{- La velocidad de los humos y la distribución del aire} \\ \text{- Las propiedades del licor negro} \end{cases}$

El diseño de las superficies termointercambiadoras de la unidad recuperadora de calor tiene que prever sopladores que utilicen vapor como medio de limpieza. La temperatura de los humos se calcula para tener la certeza de que $\begin{cases} \text{- las velocidades} \\ \text{- los espaciados de tubos} \end{cases}$ son compatibles con los sopladores.

Los altos contenidos de Cl y K en el *licor negro*, implican limpieza frecuente.

Cuando una unidad se sobrecarga, se producen arrastres de ceniza y de compuestos sublimados de Na mayores, que conducen a la necesidad de un lavado con agua mucho más frecuente, siendo más complicada la retirada de las deposiciones de ceniza.

SISTEMA DE COMBUSTIBLE AUXILIAR.- El objetivo de la caldera recuperadora es procesar el *licor negro* quemando un combustible auxiliar, como gas natural y/o fuelóleo, por medio de quemadores especialmente diseñados, dispuestos en el nivel de $aire_{secundario}$.

Los quemadores auxiliares se emplean para:

- Elevar la temperatura del vapor durante la puesta en servicio

- Mantener la $\begin{cases} \text{- ignición mientras se forma un lecho de subcoque} \\ \text{- carga cuando opera como caldera energética} \end{cases}$

- Estabilizar el hogar mientras se alcanzan las condiciones nominales de funcionamiento

- Quemar totalmente el subcoque durante la retirada de servicio

En algunas instalaciones, la caldera recuperadora debe ser capaz de generar vapor usando sólo combustible auxiliar.

Los quemadores auxiliares del nivel superior combinan la combustión del $\begin{cases} \text{- licor negro} \\ \text{- combustible auxiliar} \end{cases}$ sin apenas interferir en el funcionamiento del hogar inferior, lo que no es posible cuando se encuentran operativos los quemadores auxiliares del nivel secundario y facilitan temperaturas de vapor mayores, con cargas bajas durante la puesta en servicio, lo que es importante para instalaciones papeleras que operan con turboalternadores alimentados con vapor de alta temperatura.

XXVII.9.- SISTEMA DE LICOR VERDE

Los materiales fundidos se disuelven en el *licor verde*, dentro de un tanque dotado de agitación, Fig XXVII.33; el *licor verde* se retira del tanque cuando tiene una densidad determinada y el volumen evacuado se sustituye por productos de lavado débiles.

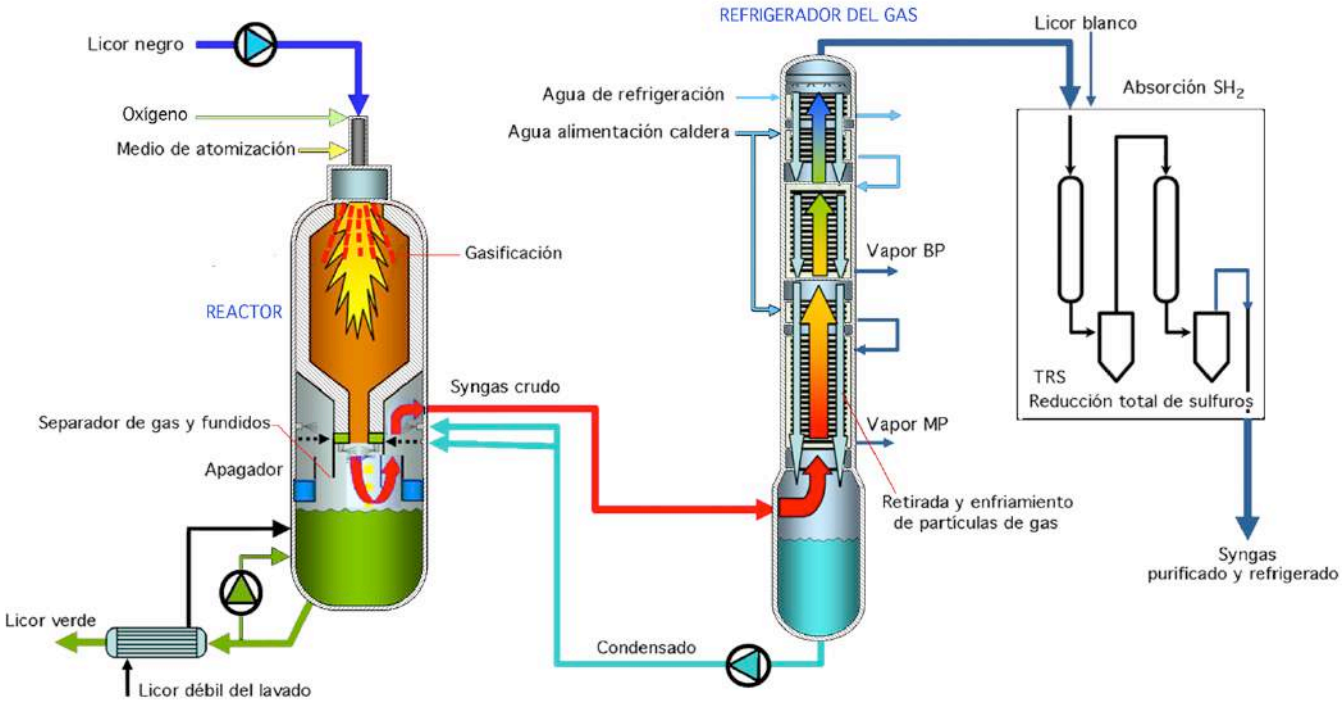


Fig XXVII.33.- Sistema de licor verde. Planta experimental de Chemrec DP-1, en Pitea, Suecia

El flujo de productos fundidos entrante se dispersa y fragmenta finamente, para controlar la reacción del producto fundido-agua, disolviendo rápidamente el producto fundido en el *licor verde*; si en el tanque entran partículas extremadamente grandes pueden provocar explosiones.

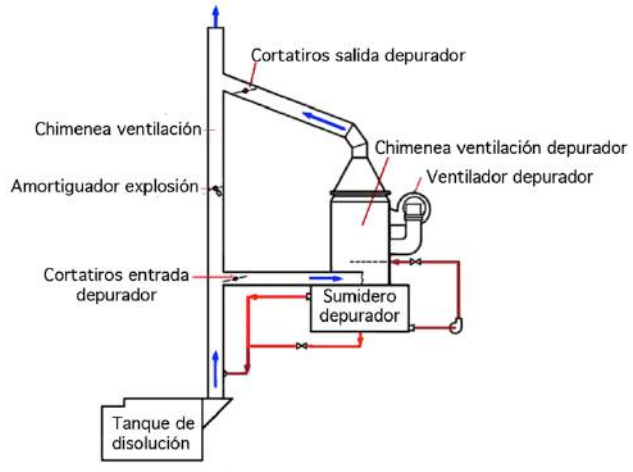


Fig XXVII.34.- Depurador tipo chimenea de venteo

Cuando la superficie de una partícula de producto fundido entra en contacto con el licor verde se refrigera rápidamente, forma una cubierta alrededor de su núcleo caliente que rompe y explota cuanto entra en contacto con el agua, dando lugar a una súbita liberación de vapor.

Cuando los productos fundidos se enfrían y disuelven en el *licor verde*, se evacuan del tanque grandes cantidades de vapor y aire para disminuir la presión, en el caso de sobrepresión o explosión, saliendo al exterior partículas de materiales fundi-

dos y gotas de *licor verde*, arrastradas por la mezcla (*vapor-aire)* expulsada, que contienen H_2S, que se debe separar antes de que alcance la atmósfera. Para reducir las emisiones de H_2S y atrapar las partículas arrastradas, se usa un lavador o depurador tipo chimenea, Fig XXVII.34, de forma que el NaOH residual absorba los gases malolientes.

XXVII.10.- CALDERA RECUPERADORA DEL PROCESO DE SOSA

Las características constructivas de las calderas recuperadoras Kraft de procesos con sulfato de Na se aplican también a las calderas recuperadoras de procesos con sosa, carbonato de Na, Na_2CO_3

En el proceso con sosa no hay presencia de S.

La ceniza recogida en las tolvas de la caldera y del precipitador electrostático es Na_2CO_3, que se puede añadir directamente al *licor verde* en el tanque de dilución, no siendo necesario un tanque de mezcla de torta de sal.

En el hogar, el *licor de sosa* no forma el subcoque reactivo apropiado para que se pueda quemar en el lecho, por lo que el *licor de sosa* se atomiza por vapor y pulveriza finalmente dentro del hogar mediante quemadores de *licor de sosa*.

La pulverización se deshidrata durante la atomización y la mayor parte de la combustión se produce en suspensión, en atmósfera oxidante.

El aire comburente entra a través de las portillas primarias y secundarias, dispuestas en la periferia del hogar, estando la zona más caliente encima de la solera.

El Na_2CO_3 fundido se recoge en la solera y se descarga por el canalón de productos fundidos; tiene un punto de fusión más alto que el del producto fundido del proceso Kraft, por lo que es más difícil de fragmentar y sangrar desde el hogar.

En la parte baja de las paredes laterales se colocan quemadores de combustible auxiliar, cerca de la pared de evacuación, para mantener los productos fundidos en estado caliente y facilitar el sangrado.

Una caldera recuperadora, diseñada para incinerar los efluvios de este proceso se presenta en la Fig XXVII.35, en la que:

- El efluente concentrado se quema en una zona de combustión oxidante, formando ceniza a partir de la materia inorgánica

- Para aumentar el bajo poder calorífico del licor, se quema gas natural de forma continua

- La cantidad de combustible auxiliar se minimiza utilizando aire comburente a 600ºF (316ºC)

- La materia inorgánica se sangra desde el hogar como producto fundido, recuperándose los productos químicos para su aprovechamiento en la planta papelera

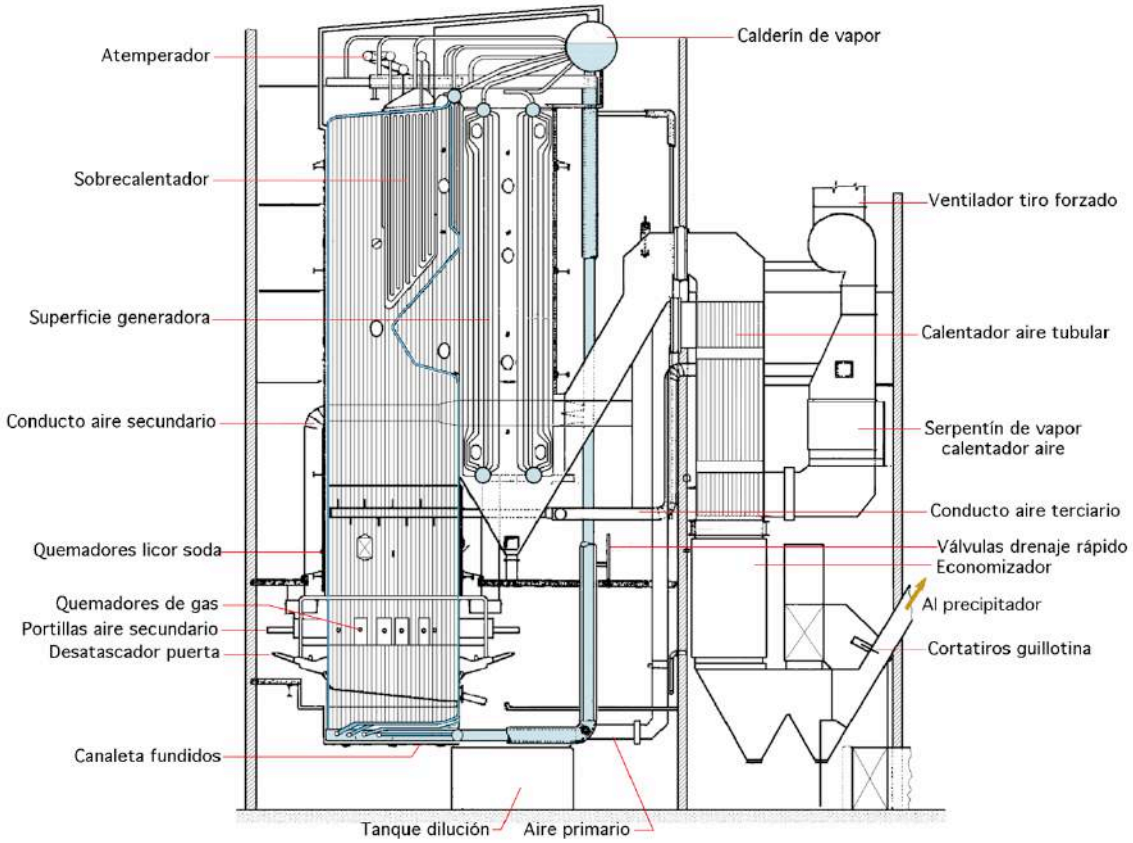


Fig XXVII.35.- Caldera recuperadora del proceso de sosa

XXVII.11.- CALDERA RECUPERADORA PARA LICOR DE FIBRAS NO LEÑOSAS

Existen países que no cuentan con recursos forestales adecuados para la producción de pulpa, por lo que utilizan fuentes fibrosas alternativas, como el bambú, el bagazo de la caña de azúcar, la caña y la paja. El *licor negro* obtenido de estos materiales fibrosos se caracteriza por una alta viscosidad y un elevado contenido en sílice.

- La alta viscosidad limita el nivel de concentración del licor, siendo muy inferior al que se puede alcanzar con un licor fibroso leñoso

- Otra limitación para operar con evaporadores de etapas múltiples es la formación de escamas e incrustaciones insolubles

- Un alto contenido en sílice limita la concentración de sólidos del licor al 40÷ 50%; para concentraciones mayores hay que utilizar un evaporador en cascada o un evaporador ciclón

La estabilidad de la combustión se alcanza mediante la provisión de aire a una temperatura máxima compatible con la operación de la planta. El aire caliente compensa las bajas concentraciones del *licor* y flexibiliza el ajuste de las condiciones de los fuegos.

XXVII.12.- PROCESOS DE SULFITO

La pulpa producida mediante el proceso de sulfito puede ser química o semiquímica:

*- La **pulpa química** se fabrica mediante los procesos de sulfito ácido y bisulfito, que difieren del proceso alcalino, en que el licor ácido se utiliza para la cocción de las virutas de madera*

*- La **pulpa semiquímica** requiere de una fibrarización mecánica de las virutas de madera después de su cocción*

El proceso de sulfito ácido tiene un pH inicial del licor de cocción entre 1 y 2
El proceso de bisulfito tiene un pH entre 2 y 6
El pH del licor de cocción utilizado en el proceso de sulfito neutro, está entre 6 y 10

Cuando el ***licor de sulfito*** gastado separado de la pulpa química y semiquímica (que contiene los productos químicos residuales de la cocción de los componentes disueltos de la madera) se evapora y quema, se recuperan los productos químicos mediante un sistema apropiado para cada base.

Los molinos de pulpa del proceso de sulfito usan uno de los cuatro productos químicos básicos para la digestión de virutas de madera, Na, Mg, Ca, y NH_3, para establecer un amplio campo de los productos de la pulpa.

Sodio.- La incineración del *licor* cuya base es el Na produce una mezcla de compuestos, y requiere de un reprocesado, relativamente complejo, de los productos químicos secundarios. El sistema reconstituye la base, para su reutilización en el ciclo de fabricación de la pulpa. El *licor* de base Na se puede quemar sólo o en combinación con *licor negro*, en una unidad recuperadora Kraft.

La base se recupera como Na_2S fundido y algo de Na_2CO_3, lo que constituye un aporte de productos químicos para un primer molino del proceso Kraft.

La combinación del *licor de sulfito* y del *licor Kraft*, (recuperación cruzada), es normal en papeleras; tiene la ventaja de proveer una recuperación química sin necesidad de la compleja operación secundaria de recuperación, siendo la proporción del *licor de sulfito* en la recuperación cruzada, equivalente al requerimiento de aporte de Na en el ciclo del proceso Kraft.

Magnesio.- El *licor* cuya base es el Mg dispone de un sistema simple para la recuperación de calor y de todos los productos químicos; consiste en lo siguiente:

- El licor agotado se quema a elevadas temperaturas en una atmósfera oxidante controlada, y la base se recupera en forma de ceniza reactiva de óxido de magnesio (MgO)

- El óxido se recombina en un proceso secundario con el SO_2 producido en la combustión, obteniéndose el ácido para la cocción en la fabricación de pulpa

Pulpa de magnesio y proceso recuperador.- El interés por una mejor pulpa a partir de varios tipos de maderas, estimuló el desarrollo de técnicas de fabricación de pulpa utilizando la base Mg; existen dos métodos de fabricación, el $\begin{cases} \text{- } \textit{sulfito ácido de Mg} \\ \text{- } \textit{bisulfito de Mg, o Magnefite} \end{cases}$, por medio de los cuales se pueden producir una gran variedad de pulpas.

En estos procesos, la pulpa y el *licor de sulfito* empleado se descargan en un tanque de purga, desde el cual los contenidos del digestor, diluidos con *licor* de baja concentración, se bombean a los lavadores multietapa.

El producto filtrado en el lavador de la primera etapa contiene entre $13 \div 15\%$ de sólidos, entra en el tanque de almacenamiento del *licor rojo* gastado, que se concentra en el evaporador de escalones múltiples y se transfiere al tanque de *licor* de alta concentración, para operar en la caldera.

La concentración de sólidos del *licor,* tal como se quema, es del orden de $60 \div 65\%$; el licor se quema a 230ºF (110ºC), y se puede precalentar con vapor.

El licor pesado se quema mediante quemadores atomizadores con vapor, ubicados en paredes opuestas del hogar. Los productos de la combustión del S y del Mg del *licor* pasan del hogar a la corriente de humos, como SO_2 y partículas sólidas de ceniza de MgO.

Los humos se enfrían cuando pasan a través de las superficies termointercambiadoras que generan vapor destinado a proceso y generación de energía.

La mayor parte del MgO se retira del flujo de gases en un colector mecánico o en un precipitador electrostático y, posteriormente, se remoja para pasar a hidróxido de Mg, $Mg(OH)_2$.

El SO_2 se recupera reaccionando con el $Mg(OH)_2$ para producir un ácido bisulfito de Mg, en un sistema de absorción.

El ácido final para cocción se filtra y almacena para su reutilización en el digestor.

Combustión del licor de magnesio.- La Fig XXVII.36 muestra un diseño de hogar refrigerado por agua y revestido de refractario, de alta capacidad y bajo mantenimiento que quema el *licor de base Mg*.

Las pequeñas partículas de *licor* se inyectan en el hogar por medio de atomizadores de vapor.

Los quemadores opuestos facilitan unas condiciones muy turbulentas en la cámara de combustión, que se mantiene a una temperatura elevada, gracias al revestimiento de refractario.

Se mantiene una atmósfera oxidante mediante la introducción controlada de aire, ligeramente superior a la requerida por la combustión estequiométrica. La combustión tiene que ser completa para que la ceniza de MgO producida tenga un contenido en $C < 0{,}1\%$ en peso, con una temperatura

de humos a la salida del hogar de 2400ºF (1316ºC). El aire comburente, a una temperatura de 700ºF (371ºC), se suministra a través de la caja de aire de quemadores.

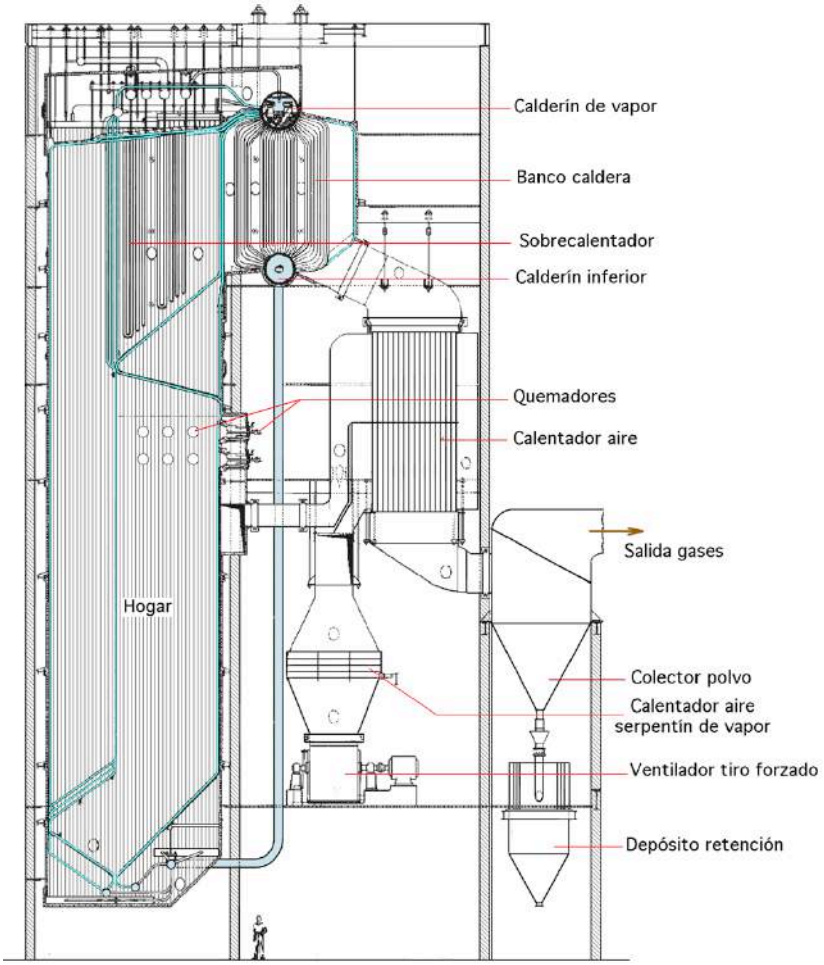


Fig XXVII.36.- Caldera recuperadora de licor rojo

Absorción del SO_2.- Los humos que salen del hogar contienen un 1% de SO_2 en volumen; la absorción se consigue mediante el contacto de los humos con un ácido que contiene como absorbente sulfito de Mg, que absorbe el SO_2 y forma el ácido bisulfito de Mg. Para mantener el nivel de sulfito de Mg en el ácido atomizado del flujo de humos constante, se añade una lechada de $Mg(OH)_2$

Calcio.- El *licor de base Ca* se concentra y quema en hogares y calderas parecidos a los de base Mg. Cuando se quema un *licor* agotado de base Ca, el calcio se presenta como óxido y sulfato de calcio, es arrastrado por el flujo de humos como ceniza volante en polvo, y se separa de los humos en precipitadores electrostáticos. En la actualidad, este proceso no se utiliza debido a sus inaceptables efluentes.

Amoníaco.- El *licor de base NH_3* es el combustible ideal para producir productos de combustión con poca ceniza. La combustión del *licor* de NH_3 se lleva a cabo en una caldera recuperadora

simple; cuando se quema se descompone en N_2 e H_2.

El *licor* concentrado de sulfito de NH_3 se quema en un hogar refrigerado por agua, revestido por refractario. Los productos de la combustión, incluyendo el SO_2 recuperable, salen del hogar y se refrigeran a su paso a través de las superficies termointercambiadoras de convección.

El SO_2 producido en la combustión se absorbe en un proceso secundario, y se produce ácido de cocción para la fabricación de pulpa; se obtiene una pequeña cantidad de ceniza procedente de los sólidos no combustibles, que se separa en un colector mecánico. En un sistema de absorción, el SO_2 reacciona con un aporte de NH_3, anhidro o acuoso, y produce ácido bisulfito de amonio.

XXVII.13.- RECOLECCIÓN DE GASES OLOROSOS

Recolección en la línea de fibras.- En la línea de fibra se recolectan *gases olorosos concentrados (GOS)* del vapor proveniente del tanque de expansión de condensado en el condensador de vapor de expansión, que se envían a la planta de evaporación junto con el venteo del tanque en el que se acumula el condensado.

Los gases olorosos diluidos (GOL) se recolectan en toda el área de pasta cruda.

Los gases provenientes del tratamiento inicial de las virutas con vapor se recogen en:

- *Silo de virutas*
- *Doble tornillo dosificador de virutas*
- *Tanque de amortiguación de licor*

Estos gases pasan por el condensador de alivio del silo de virutas, donde la fracción condensable se retiene en el tanque de condensado sucio y la fracción no condensable se lleva, junto con el venteo de dicho tanque, para su lavado en la torre de atomización del sistema de flujo de gases GOL de la línea de fibra. El condensado sucio obtenido se envía a la planta de evaporación.

Recolección en la planta de evaporación.- Los gases GOL se recolectan desde todos los tanques de almacenamiento de *licor negro*:

- *Tanque de almacenamiento de*
  - *condensados secundarios*
  - *licor*
    - *débil*
    - *pesado*
- *Tanque de derrame*
- *Pozo de planta de evaporación*

Estos gases se lavan en el lavador de gases GOL de la planta de evaporación antes de mezclarlos con los demás gases GOL de la planta y se queman en la pared trasera, al nivel del $aire_{secundario}$, de la caldera de recuperación.

Los gases GOL se recolectan en: $\begin{cases} \text{- planta de producción de metanol} \\ \text{- tanque de almacenamiento de } \begin{cases} \text{licor de combustión} \\ \text{condensado sucio} \end{cases} \\ \text{- pozo de vacío} \end{cases}$

Recolección en la caldera de recuperación: Gases GOL, en tanque $\begin{cases} \text{- mezclador de licor negro} \\ \text{- de dilución} \end{cases}$

Recolección en la planta de licor blanco.- En la planta de licor blanco solamente se generan gases GOL (HVLC), los cuales se recolectan de todos los tanques y equipos del proceso de recausticación, a excepción de los siguientes: *tanque de* $\begin{cases} \text{- lodo de cal} \\ \text{- condensado caliente} \end{cases}$, *y filtro de* $\begin{cases} \text{- lodo de cal} \\ \text{- escoria} \end{cases}$

XXVII.14.- CALDERAS DE GASES OLOROSOS

a) CALDERAS DE GASES DE BAJO VOLUMEN Y ALTA CONCENTRACIÓN (GOS, LVHC)

La caldera de gases GOS tiene dos funciones: $\begin{cases} \text{- como sistema de reserva} \\ \text{- para la preparación de bisulfito de Na} \end{cases}$

- La caldera de recuperación está equipada con un quemador independiente para incinerar los gases GOS

- La caldera auxiliar para gases GOS se utiliza en forma paralela, cuando la demanda de bisulfito a utilizar en la planta de blanqueo lo requiera y durante los arranques y paradas como sistema de reserva

Como combustible de apoyo utiliza gasoil liviano y/o metanol líquido.

Los gases GOS tienen un alto contenido en S, siendo función de la caldera auxiliar de incineración el oxidar estos gases a SO_2. Los gases de combustión (ricos en SO_2) pasan a través de un sistema de lavado de gases produciendo $NaHSO_3$ como subproducto; este bisulfito se utiliza en la planta de blanqueo para la eliminación del dióxido de cloro residual.

Los gases de combustión se descargan a través de un conducto a la chimenea principal. Está caldera, diseñada para trabajar a presión, está conectada con la red de media presión de la planta.

b) CALDERAS DE GASES DE GRAN VOLUMEN Y BAJA CONCENTRACIÓN (GOL, HVLC)

La caldera de gases GOL tiene dos funciones como $\begin{cases} \text{- sistema de reserva de gases GOL} \\ \text{- productor de vapor durante los arranques y paradas} \end{cases}$

Normalmente los gases olorosos de gran volumen y baja concentración, que provienen de los venteos de equipos y tanques, se colectan y conducen a través de lavadores de gases, para su utilización como aire en la caldera de recuperación, introduciéndose al mismo nivel que los gases secundarios.

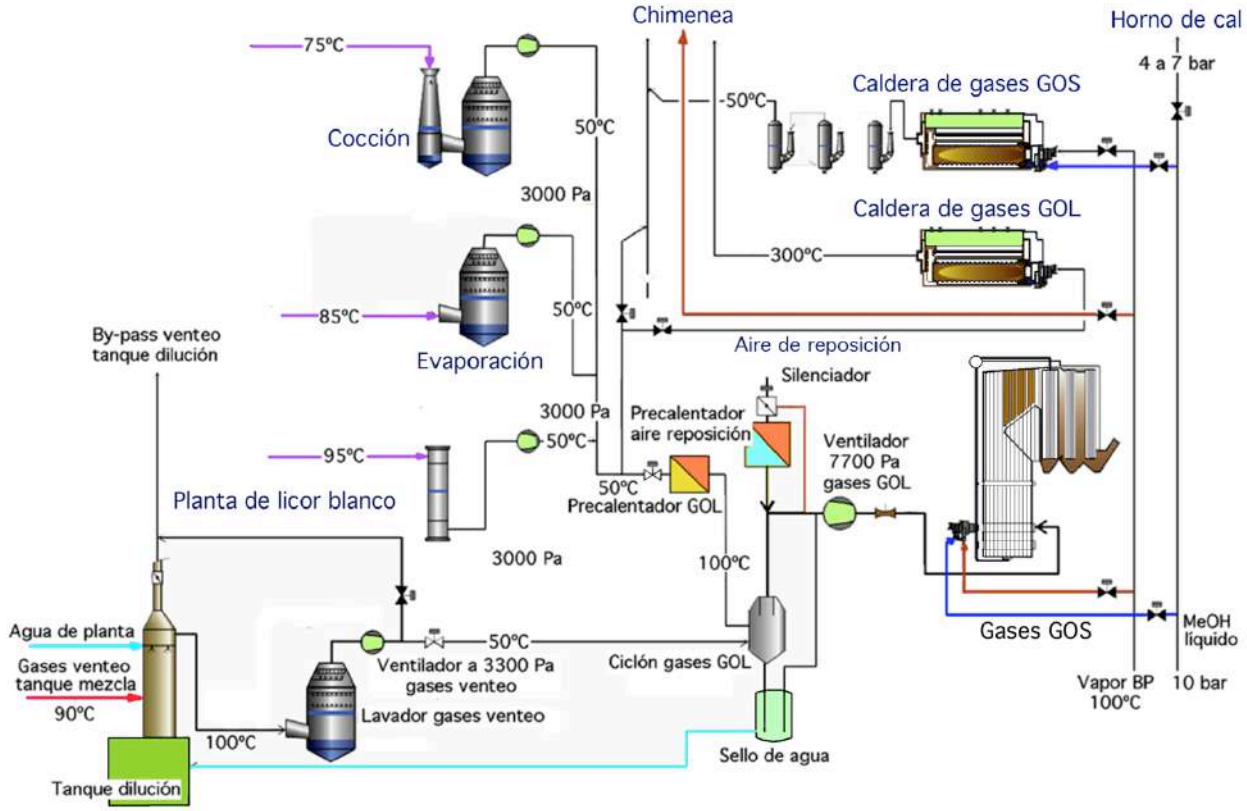


Fig XXVII.37.- Sistema de incineración de gases olorosos, central de Botnia, Uruguay

La caldera de gases GOL se utiliza durante los arranques y paradas y en el caso en que la caldera de recuperación no esté operativa, por lo que los tiempos de espera en que hay que usar esta caldera son muy cortos; está diseñada para trabajar a presión por lo que también está conectada a la red de media presión de la planta.

Recolección de gases diluidos para la incineración en la caldera de recuperación.- El control de las emisiones TRS (Total Reduced Sulphur) se puede dividir en dos:

- Tratamiento de gases no condensables olorosos (NCG) que contienen del orden de 4 kg TRS / Tm, (medidas como S)

- Gases olorosos diluidos que contiene alrededor de 0,5 kg TRS / Tm (medidas como S)

Los gases olorosos concentrados NCG se producen en las plantas de cocción y de evaporación; en general, su tratamiento se lleva a cabo por su disposición para la incineración en la caldera de recuperación, o su depuración alcalina u oxidante.

Los gases de gran volumen y baja concentración, varían su composición según el caso y se forman
- *En el manejo del licor negro y blanco*
- *En el lavado de la pulpa*
- *Con restos de licor negro y blanco en las alcantarillas*

La recogida se lleva a cabo con tuberías de gas y ventiladores de transferencia de gas. Los ga-

ses malolientes empobrecidos recogidos se incineran como *aire* { *- secundario* / *- terciario* } en la caldera de recuperación.

En una fábrica de 1000 Tm/día, el volumen normal de gases diluidos NCG es del orden de 50000÷100000 m^3 /hora, dependiendo del tipo de planta. Si es de lavado con difusor, los volúmenes son menores que con lavadores a presión. Las emisiones TRS de gases de alto volumen y baja concentración, se pueden reducir casi totalmente, recolectándolos y quemándolos.

Recolección e incineración de gases olorosos (concentrados y débiles) en el horno de cal.- El control de estos gases originados por las emisiones TRS (Total Reduced Sulphur), puede implicar dos tipos de tratamiento de gases: { *- no condensables concentrados (NCG)* / *- malolientes diluidos o empobrecidos* }

La incineración de los concentrados NCG se puede hacer en el horno de cal o en un incinerador especial equipado con un depurador de SO_2. Los gases concentrados NCG contienen más del 90% de todos los compuestos TRS generados en la cocción de la pulpa.

Los gases de bajo volumen y alta concentración, cuya composición varía mucho en cada caso, se forman en: {
- El sistema de recuperación de trementina
- En los condensadores de vapor fugaz del digestor continuo
- Los tanques de almacenaje de condensados contaminados
- La reducción de presión de gases no condensables en la evaporación
- Los tanques de condensados en la evaporación
}

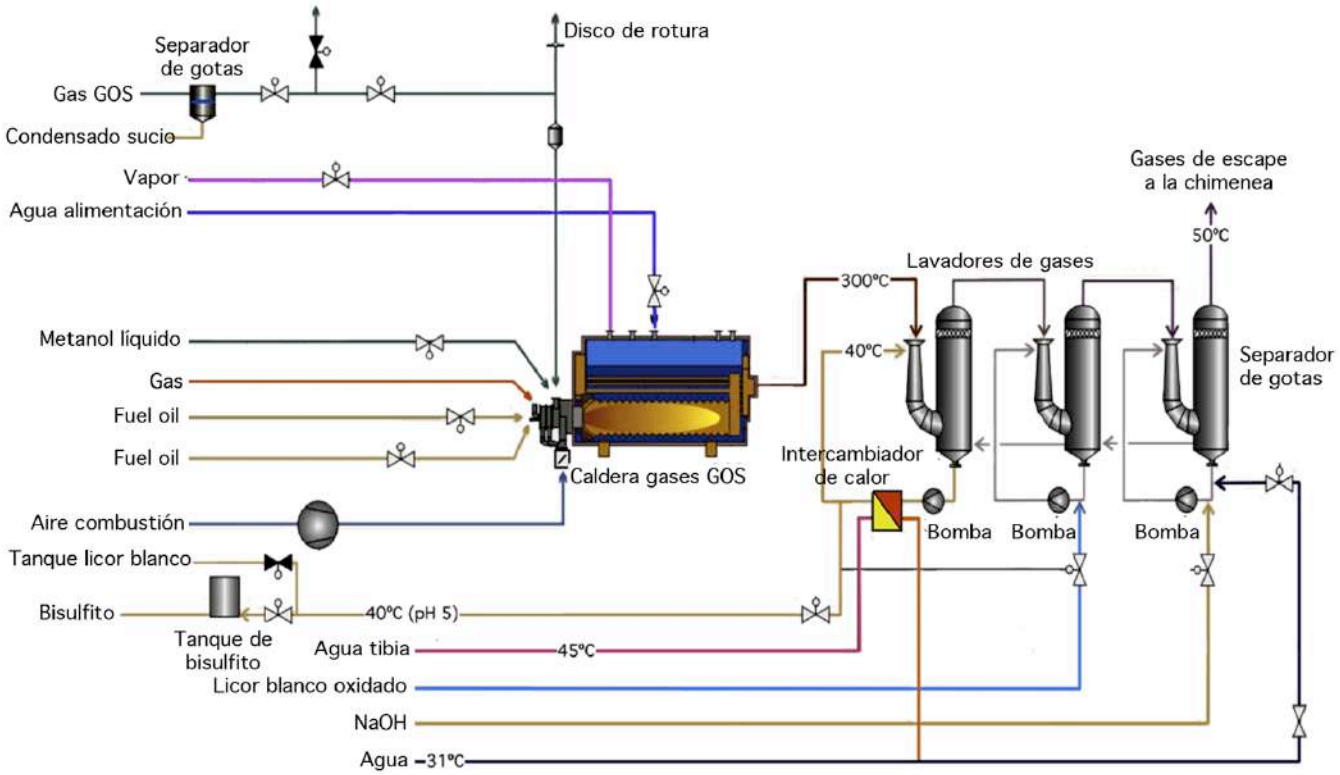


Fig XXVII.38.- Caldera de gases GOS, y sistema de producción de bisulfito, central de Botnia, Uruguay

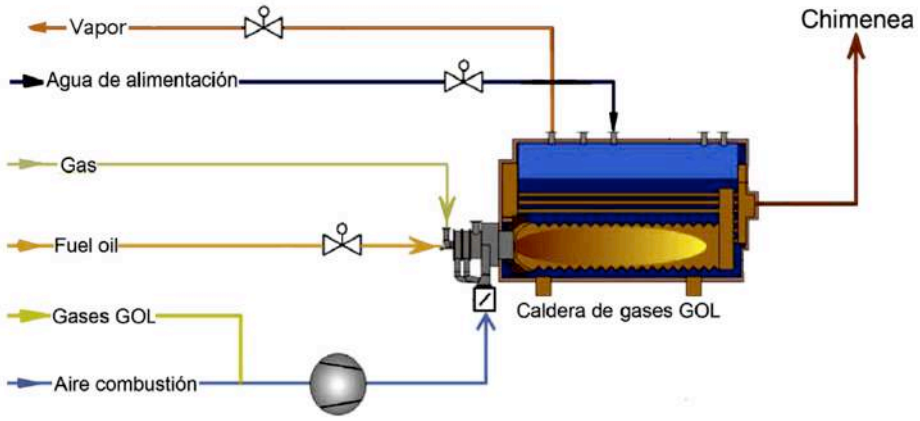


Fig XXVII.39.- Caldera de gases GOL, Botnia, Uruguay

Las principales fuentes de gases malolientes diluidos, son:

- *El equipo de lavado y depuración de la pulpa cruda*
- *Los tanques de*
  - *pulpa y licor de lavado en las etapas de lavado y depuración*
  - *almacenamiento de licor negro en la planta de evaporación*
  - *almacenamiento de licor blanco en la planta de causticación*

La recogida, se lleva a cabo a través de tuberías de gas, eyectores y sopladores para transferencia de gases.

Los gases malolientes diluidos recogidos se pueden incinerar:

- *Bajo la forma de aire$_{secundario}$ en el horno de cal, o en un incinerador especial de NCG*
- *En una caldera de cortezas*
- *En cualquier otra caldera auxiliar*
- *Como aire*
  - *secundario*
  - *terciario*

  en la caldera de recuperación

En una fábrica Kraft, las emisiones de TRS se pueden reducir por encima del 90%, recogiendo e incinerando los compuestos de TRS concentrados. La ventaja de quemar los gases malolientes en el horno de cal, es que no se necesita una hogar extra; el S presente en el gas puede ser absorbido por la cal, lo que disminuye la emisión de SO_2. No obstante, en el horno de cal, sólo se puede absorber una cantidad limitada de S por el Na gaseoso, para formar sulfato de Na.

En el lodo de cal, el principal compuesto que absorbe el S es el carbonato de sodio Na_2CO_3.

Cuando esta capacidad de absorber el S se termina, se libera SO_2. Este efecto se refuerza cuando los gases malolientes no condensables se incineran en un horno de cal; por consiguiente, las emisiones de SO_2 están normalmente en relación directa con el flujo de gases olorosos.

La formación de SO_2 se minimiza:

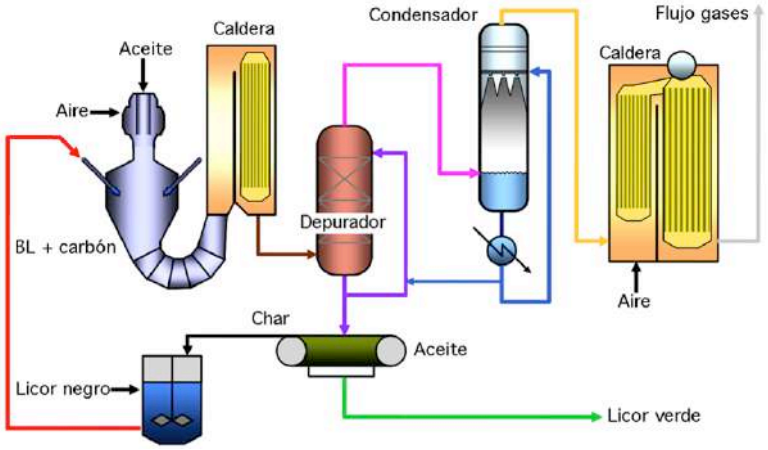
- *Reduciendo el contenido de S en el combustible*

- Removiendo previamente los compuestos sulfurados (por un depurador) antes de quemar los gases malolientes no condensables NCG en el horno de cal

El control de TRS puede reducir también la cantidad de compuestos malolientes liberados en la planta de tratamiento de aguas residuales; un 10÷ 15% del combustible usado en el horno de cal se puede reemplazar por el contenido energético de los gases malolientes concentrados. Sin embargo, la variación de la cantidad de energía del gas, puede dificultar la obtención de una cal de buena y uniforme calidad. Para minimizar el problema de la variación de calidad del gas, el metanol que sale de la columna del depurador puede condensar, lo que requiere costos de inversión adicionales.

ANEXO

DESARROLLO DE LOS GASIFICADORES DE LICOR NEGRO

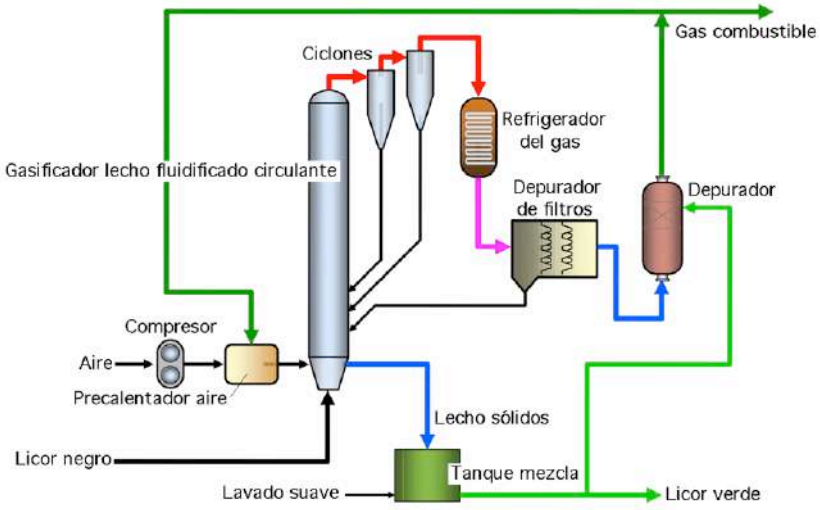


Proceso Billerud SCA (1958-1980)

- *Proceso de pirólisis* { - *quema aceire para el calentamiento* / - *produce gases para la caldera* }

- *Baja eficiencia* { - *térmica* / - *en la conversión del carbón* / - *usado como sobrealimentador* }

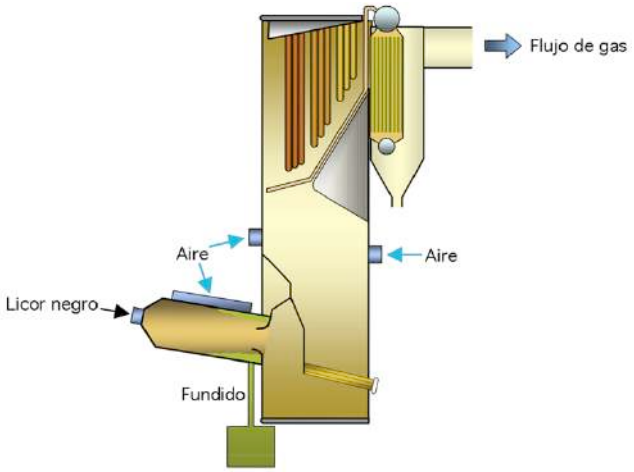
- *Proceso abandonado por su inferioridad técnica (5 instalaciones comerciales)*



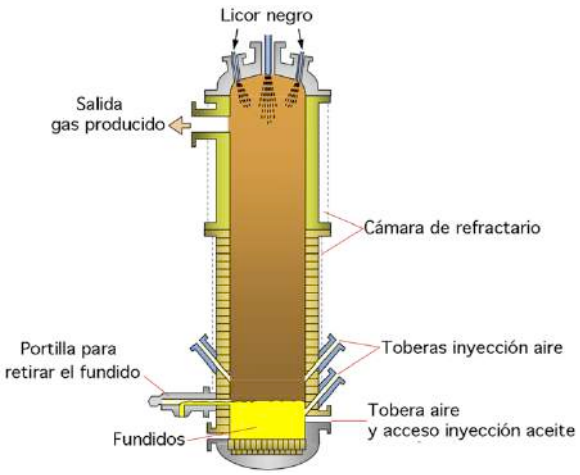
Gasificador CFB-ABB (1989-1997).- Utiliza aire u oxígeno comprimido

- *Planta piloto 2,5 tds/día* { - *buen rendimiento* / - *ensayo adicción titanato* }

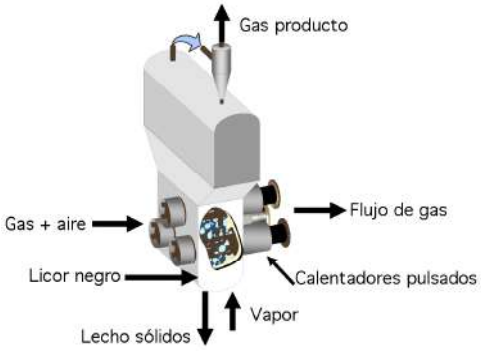
Abandonado por { - *características corporativas de desplazamiento* / - *falta de mercado claro en un intervalo de tiempo razonable* }



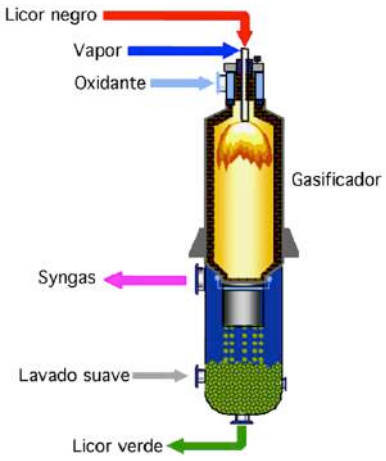
Gasificador ciclón NSP. Proceso Ny Sodahus (1973 - 1985)
Temperaturas entre 1100ºC y 1400ºC. Caldera de recuperación modificada. Planta piloto 100 Tn/día
Abandonado por dificultades técnicas de corrosión y falta de financiación



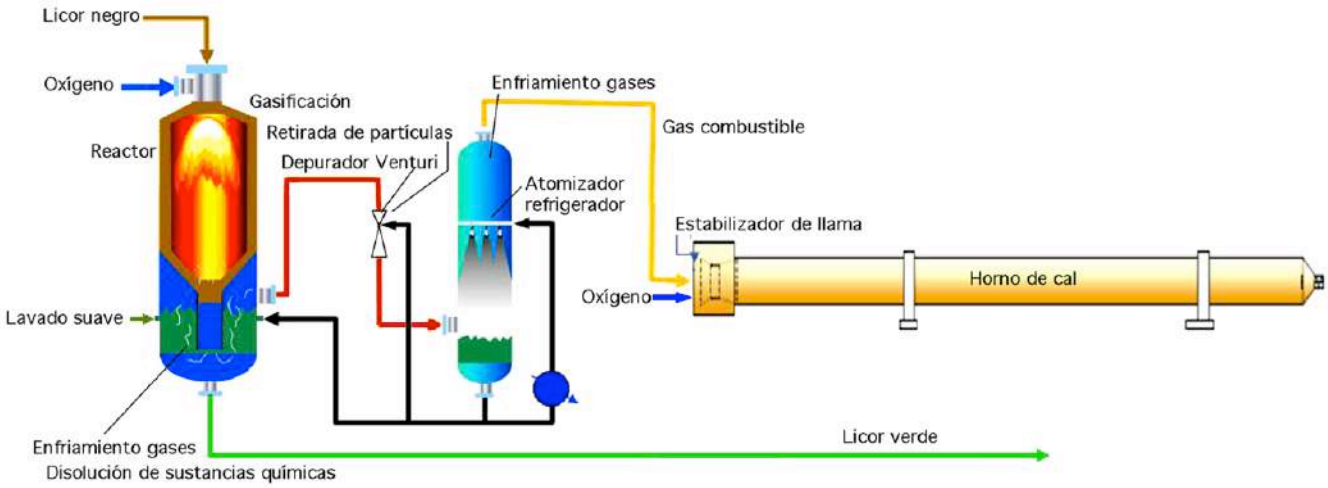
Gasificador Rockwell-Champion (1982-88).- Basado en un gasificador Rockwell de fundidos, de carbón
Planta piloto 6 Tn/día.- Diseñado para utilizar un gran piloto a presión.- Abandonado por falta de financiación



Reformador del vapor MTCI.- Baja temperatura 600ºC y baja presión, 3 atm.- Vapor fluidizado
Calentado indirectamente por calentadores pulsantes de la combustión.- Syngas HV medio (10 a 12 MJ/m^3) (50 a 65% H_2
Ampliación de la capacidad y reemplazamiento de la tecnología



Gasificador de flujo arrastrado Chemrec.- Alta temperatura (950°C).- Gasificador sobrealimentado (booster) Incremento de la capacidad.- Alta presión y compresión de oxígeno.- Syngas con Btu medio.- Alta eficiencia térmica



Primer generador de gas comercial con alimentador de presión atmosférico Chemrec

Fue puesto en servicio en diciembre de 1996, en 2003 se le proporcionó un reactor de nuevo diseño, en octubre de 2008 cumplió con 50000 horas de funcionamiento

El sistema operativo bajo condiciones industriales ha permitido mejoras en el diseño de instalaciones de generadores de gas, proporcionando recuperar el 15% de la capacidad del licor negro del molino.

Capacidad nominal: 330 Tn/día ; potencia: 50 MW ; oxidante: Aire

En la planta experimental de Chemrec DP-1 en Pitea, Suecia, Fig XXVII.33, para la gasificación alimentada con oxígeno a presión (30 atm), se toman datos del generador de gas para el diseño y operatividad de los generadores de gas comerciales previstos para la producción del gas de síntesis.

La instalación, construida con los últimos adelantos industriales, va equipada con excelentes sistemas para el control del proceso y adquisición de datos. En diciembre de 2009 la planta había funcionado 11500 horas. La planta se ha ampliado con una instalación de producción del DME operativa desde 2010.

Capacidad nominal: 20 Tn/día ; potencia: 3 MW ; oxidante: oxígeno puro

REFERENCIAS CAP XXVII.- RECUPERACIÓN DE PRODUCTOS Y CALOR EN LA INDUSTRIA PAPELERA

Whitney R.P.- CHEMICAL RECOVERY IN ALKALINE PULPING PROCESSES.- TAPPI, Monograpch Series Nº 32, p.40.- 1968

Hough G.W.- CHEMICAL RECOVERY IN ALKALINE PULPING PROCESSES.- TAPPI, p.197.- 1985

Smook G.A.- HANDBOOK FOR PULP AND PAPER TECHNOLOGISTS.- Joint Textbook Committee of the Paper Industry.- TAPPI / CPPA , p.69.- 1986

Elaahi A., Lowitt H.E.- THE PULP AND PAPER INDUSTRY: AN ENERGY PERSPECTIVE.- DOE / RL / 01830 - T 57.- April, 1988

Freeman M.- PULP AND PAPER 1990 NORTH AMERICAN FACTBOOK.- Pulp and Paper International.- 1991

Freeman M.- 1991 INTERNATIONAL FACT AND PRICE BOOK.- Pulp and Paper International.- 1992

B&W.- STEAM : ITS GENERATION AND USE.- 40th Edition, Chapter 26.- The Babcock and Wilcox Company.- Barberton, Ohio, USA.- 1992

Larson E. D.- A COST-BENEFIT ASSESSMENT OF BIOMASS GASIFICATION POWER GENERATION IN THE PULP AND PAPER INDUSTRY PRINCETON ENVIRONMENTAL INSTITUTE - Princeton University, Stefano Consonni, Dipartimento di Energetica, Politecnico di Milano, and Ryan E. Katofsky, Navigant Consulting, Inc. October 8, 2003.

Chemrec AB.- TECHNOLOGY.- http://www.chemrec.se/ (April 20, 2004).

Brown, Robert C.- BIORENEWABLE RESOURCES ENGINEERING NEW PRODUCTS FROM AGRICULTURE.- Iowa State Press, Ames IA. 2003

ThermoChem Recovery International Inc.; TRI SOLUTION.- http://www.tri-inc.net/solution.htm (April 20, 2004).

Ryham; Rolf; Nikkanen, Samuli.- HIGH SOLIDS FIRING AT RECOVERY BOILERS, TAPPI Kraft Recovery . Operations Short Course. pp. 233-238 , 1992 .

Vakkilainen, Esa K., Taivassalo, V., Kjäldman, L., Kilpinen, P., Norström, T.- HIGH SOLIDS FIRING IN AN OPERATING RECOVERY BOILER-COMPARISON OF CFD PREDICTIONS TO PRACTICAL OBSERVATIONS IN THE FURNACE. TAPPI.- International Chemical Recovery Conference, Tampa, Florida, 1998

Vakkilainen, Esa.- RECOVERY BOILER.- Chapter 13 in Book 6, Chemical Pulping, Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI , 2000.

Vakkilainen, Esa.- PREDICTING ASH PROPERTIES IN RECOVERY BOILERS. CONFERENCE ON BEHAVIOR OF INORGANIC MATERIAL IN RECOVERY BOILERS.- June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine , 2000.

Vakkilainen, Esa.; William J.; Reis, V.V.; Wåg, Kaj. J.- POTASSIUM AND CHLORINE ENRICHMENT DURING BLACK LIQUOR COMBUSTION. LABORATORY AND MILL MEASUREMENTS AND A MECHANISTIC MODEL.- Proceedings 1995.- International Chemical Recovery Conference, Toronto, 1995.

Söderhjelm, L.; Sägfors, P-E.; E. Kiiskilä.- FACTORS INFLUENCING HEAT TREATMENT OF BLACK LIQUOR. TAPPI International Recovery Conference, Tampa, Florida , 1998.

Vakkilainen, Esa, Backman, Rainer, Forssén, Mikael, Hupa, Mikko.- EFFECTS OF LIQUOR HEAT TREATMENT ON BLACK LIQUOR COMBUSTION PROPERTIES.- TAPPI International Recovery Conference, Tampa, Florida, 1998

Helpiö, T., Kankkunen, A.- MEASUREMENTS OF THE EFFECT OF BLACK LIQUOR FIRING TEMPERATURE ON ATOMIZATION PERFORMANCE.- Part 1: Nozzle Flow Properties and Sheet Breakup, Helsinki University of Technology, Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection , 1994.

Helpiö, T., Kankkunen, A.- MEASUREMENTS OF THE EFFECT OF BLACK LIQUOR FIRING TEMPERATURE ON ATOMIZATION PERFORMANCE.-, Part 2: Drop Size Distributions, Helsinki University of Technology, Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection , 1995.

Järvinen, M., Forssén, M., Vakkilainen, E., Zevenhoven, R., Hupa, M.- BLACK LIQUOR.- DEVOLATILIZATION AND SWELLING DETAILED DROPLET MODEL.- Conference on Behavior of Inorganic Material In Recovery Boilers, June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine.

Frederick, W.J., Hupa, M.-COMBUSTION PROPERTIES OF KRAFT BLACK LIQUORS.- Åbo Akademi Department of Chemical Engineering, Report 93-3 , 1993.

McKeough, P.J.- THE RELEASE OF CARBON, SODIUM AND SULPHUR DURING RAPID PYROLYSIS OF BLACK LIQUOR.- TAPPI International Recovery Conference, Toronto Canada, Preprints, pp. A217-A226 , 1995.

Manninen, J., Vakkilainen, E.- REDUCTION OF SULFUR EMISSIONS FROM KRAFT RECOVERY FURNACE WITH BLACK LIQUOR HEAT TREATMENT.- Finnish-Swedish Flame Days, Naantali , 1996.

Ingvar Landälv, Chemrec A.B.- EUROPEAN CONFERENCE ON BIOREFINERY.- Advances in Black Liquor Gasification.- Helsinki, 19-20 October 2006