



**ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE
INGENIEROS INDUSTRIALES DE TERRASSA**

EL PROCESO AL SULFATO

Volumen III

COMBUSTION DE LAS LEJIAS NEGRAS

CAUSTIFICACION

CALCINACION DE LOS LODOS DE CAL 26 Abril 1993



José F. Colom Pastor
Catedrático de Universidad

José A. García Hortal
Profesor Titular de Universidad

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CATALUÑA

Imprime: TECNOGRAFIC - Atlántida, 1 - 08224 Terrassa

ISBN: 84-600-7507-9

Depósito Legal: B-33.182-1990

Printed in Spain

INDICE DE MATERIAS

INTRODUCCION Y PRESENTACION	III
1. COMBUSTION DE LAS LEJIAS NEGRAS	1
1.1. EVOLUCION DEL DISEÑO DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION	3
1.2. CARACTERISTICAS DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION	5
1.3. ESTUDIO DEL PROCESO	7
1.3.1. Secado de la lejía negra	7
1.3.2. Pirólisis	8
1.3.3. Combustión de los gases	9
1.3.4. Combustión del residuo carbonoso	10
1.3.5. Formación de sulfuros	10
1.3.6. Formación de partículas	12
1.3.7. Retención de azufre	14
1.3.8. Arrastres	14
1.3.9. Reacciones de corrosión	16
1.4. CARACTERISTICAS GENERALES DEL EQUIPO	17
1.4.1. Concentración de las lejías negras	22
1.4.2. Circuito de aire y humos. Combustible auxiliar	26
1.4.3. Preparación de la lejía negra	29
1.4.3.1. Mecheros de lejías negras	30
1.4.3.2. Reposición	30
1.4.4. Combustión. Recuperación química	30
1.4.5. Disolvedor	32
1.4.6. Recuperación del calor del gas de combustión	35
1.4.6.1. Sopladores de hollín	37
1.4.7. Sistema de generación de vapor	38
1.4.8. Precipitadores electrostáticos	41
1.5. OPERACION DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION	45
BIBLIOGRAFIA	50
2. CAUSTIFICACION	53
2.1. INTRODUCCION	
2.2. ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DE LA CAUSTIFICACION	55
2.2.1. Mecanismos de apagado y caustificación	60
2.3. VARIABLES DEL PROCESO	65
2.3.1. Temperatura de la lejía	65
2.3.2. Calidad y dosis de cal	66
2.3.3. Relación cal-lejía	73
2.3.4. Mezclado y tiempo de contacto durante el apagado y la caustificación	73
2.3.5. Concentración de la lejía	74
2.3.6. Presencia de impurezas inertes (dregs)	74
2.4. ESTUDIO DEL PROCESO	76
2.4.1. Circuito de lejías	76
2.4.2. Circuito de sólidos	78
2.4.3. Datos del proceso	79

2.4.4. Clarificación de la lejía verde	79
2.4.4.1. Factores que afectan la clarificación	83
2.4.4.2. Clarificadores	84
2.4.4.3. Lavado de los lodos de la lejía verde	86
2.4.5. Apagado y caustificación	88
2.4.5.1. Equipo utilizado en el apagado de la cal	89
2.4.5.2. Caustificadores	90
2.4.6. Clarificación de la lejía blanca	92
2.4.6.1. Factores que afectan a la clarificación	92
2.4.6.2. Equipo utilizado	93
2.4.7. Lavado y espesado de los lodos de cal	99
2.5. PROCESO DE CAUSTIFICACION DIRECTA	101
BIBLIOGRAFIA	105
3. CALCINACION DE LOS LODOS DE CAL	107
3.1. INTRODUCCION	109
3.2. CALCINACION DEL CARBONATO CALCICO	111
3.3. EL HORNO DE CAL ROTATORIO	113
3.3.1. Variables en la calcinación	114
3.3.1.1. Tiempo de retención, pendiente y velocidad	114
3.3.1.2. Efecto de las impurezas	116
3.3.1.3. Efecto de la humedad	116
3.3.2. Balances de calor y perfiles de temperatura	116
3.3.3. Componentes y accesorios de un horno de cal	121
3.3.4. Combustibles utilizados	138
3.3.5. Instrumentación, control y análisis	142
3.3.6. Control de las emisiones al medio ambiente	144
3.4. CALCINADORES DE LECHO FLUIDIZADO	146
3.4.1. Sistema de secado	147
3.4.2. Calcinador	148
3.4.3. Instrumentación y control	150
3.4.4. Prestaciones y problemas de operación	151
3.4.5. Emisiones de aire	153
3.5. OTROS TIPOS DE CALCINADORES	153
3.6. ALGUNAS REALIZACIONES RECIENTES EN LA CALCINACION	154
BIBLIOGRAFIA	156

INTRODUCCION Y PRESENTACION

En la presentación del Volumen I de "El Proceso al Sulfato", dedicado a la Introducción y a los Aspectos Químicos de la Cocción, cuya edición se realizó en el año 1987, anunciábamos que la obra se desarrollaría sólo en dos Volúmenes.

Sin embargo, diferentes razones han hecho que los autores de esta publicación trabajásemos más intensamente en una parte concreta de la recuperación de los productos químicos de cocción y que procediésemos a su redacción.

Dada la buena acogida que ha tenido el Volumen I y las continuas demandas de numerosos amigos y colegas solicitándonos la pronta finalización de todos los temas relativos al proceso al sulfato, hemos creído conveniente no demorar la publicación del manuscrito realizado hasta la fecha y presentarlo en un volumen que, por su contenido y respetando el orden secuencial del proceso, presentamos como Volumen III.

Los aspectos tratados en este volumen son:

- 1- Combustión de las lejías negras
- 2- Caustificación
- 3- Calcinación de los lodos de cal

En un segundo Volumen en el que ahora estamos trabajando, se tratarán los temas restantes, fundamentalmente la operación de cocción, lavado de la pasta y concentración de las lejías negras.

El trabajo que presentamos es fundamentalmente bibliográfico, creemos que actualizado y tratado con suficiente profundidad. Esperamos que sirva no sólo para la preparación de clases de nuestros alumnos, sino que también sea útil a todas las personas que están relacionadas con el mundo de la fabricación de pastas, y especialmente las kraft.

La adaptación de la terminología inglesa a veces no ha resultado fácil y no siempre se encuentra el término exacto en español. Por ello, en algunas ocasiones, hemos creído conveniente mantener, al lado de nuestra traducción, los términos originales en inglés.

Posiblemente, el lector experimentado encontrará en el texto lagunas u omisiones que se nos han podido pasar por alto. Quedamos abiertos a cualquier sugerencia que se nos haga sobre su posible mejora.

**1. COMBUSTION DE LAS
LEJIAS NEGRAS**

La caldera de recuperación (1) es el punto central del sistema de recuperación del proceso kraft y realiza las siguientes funciones:

1. Evaporación del agua residual de las lejías negras.
2. Combustión de la materia orgánica de las lejías negras con la mayor eficiencia térmica posible.
3. Suministrar calor para la producción de vapor.
4. Reducción de los compuestos oxidados de azufre a sulfuro sódico y transformación de las sales de sodio en carbonato sódico.
5. Recuperación de los compuestos inorgánicos citados anteriormente (Na_2CO_3 y Na_2S) en forma de salino o fundido.
6. Acondicionamiento de los productos de combustión con objeto de minimizar el arrastre de productos químicos que se perderían con los gases de combustión.

La lejía negra concentrada, procedente de los evaporadores de contacto directo (ECD) o de los concentradores, es pulverizada en el interior del hogar después de haberle añadido Na_2SO_4 (cantidad variable según las cocciones y la eficacia de la recuperación).

Las gotas de lejía son secadas y parcialmente pirolizadas antes de alcanzar el montón o montaña (char bed) que se forma sobre la solera de la caldera.

La combustión incompleta en la montaña porosa hace que el carbono y el monóxido de carbono actúen como agentes reductores y conviertan el sulfato y el tiosulfato en sulfuro.

El calor producido es suficiente para fundir las sales de sodio que se filtran a través de la montaña a la solera del hogar; el salino o fundido producido fluye por gravedad a través de los picos de colada o piqueras enfriadas por agua hacia el tanque de disolución.

1.1. EVOLUCION DEL DISEÑO DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION

El desarrollo de las modernas calderas de recuperación se debe a G.H. Tomlinson de Howard Smith en Ontario (1). Babcock & Wilcox colaboró con Tomlinson en la construcción del primer prototipo en 1934. Posteriormente, el diseño fue mejorado por Babcock & Wilcox en proyectos sucesivos.

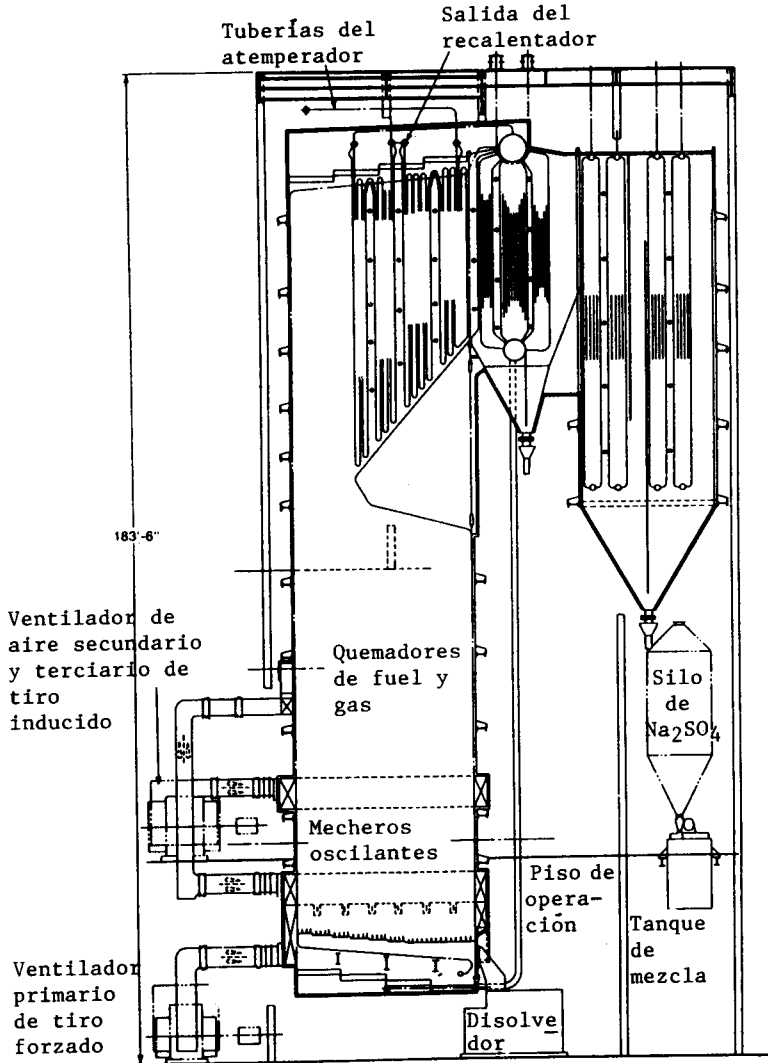


FIGURA 1.1. Caldera de recuperación Babcock & Wilcox.

Combustion Engineering comenzó en este campo en el periodo 1936 a 1938 basándose en su trabajo previo con hornos rotativos. A través de los años, Babcock & Wilcox y Combustion Engineering han sido los principales fabricantes de calderas de recuperación en Norteamérica.

Los principales fabricantes europeos, Gotäverken de Suecia y Tampella de Finlandia, han seguido respectivamente los modelos de Babcock & Wilcox y Combustion Engineering, incorporando sus propias modificaciones. Otro fabricante finlandés es Ahlström.

En Japón fabrican calderas de recuperación Kawasaki y Mitsubishi.

Ya en los años 60 y debido a los altos costos de energía y problemas de contaminación, los fabricantes de calderas escandinavos eliminaron los evaporadores de contacto directo. En Norteamérica, desde los años 68, la mayoría de calderas se han instalado sin evaporador de contacto directo. La mayor parte de estas calderas, llamadas de "bajo olor", incorporan un economizador de dimensiones importantes con objeto de enfriar los gases de salida.

En Estados Unidos y Canadá, la unidad común (2) para expresar la capacidad de las calderas de recuperación es el millón de libras de sólidos contenidos en la lejía que se quema. En Europa, en general, la unidad utilizada son las t por día de materias sólidas quemadas.

Una tonelada seca al aire de pasta de coníferas completamente blanqueada produce alrededor de 1.600 kg de sólidos, las maderas duras (frondosas) producen alrededor de 1.400 kg y el kraft liner 1.250 kg.

A título de ejemplo se puede citar que el tamaño de las calderas de recuperación en Canadá varía entre un consumo de sólidos que oscila entre 0,50 y 4,50 M de libras por día.

En las figuras 1.1 y 1.2 se pueden observar las características generales de las calderas de recuperación.

1.2. CARACTERISTICAS DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION

Las calderas de recuperación (3) pueden ser consideradas como calderas de potencia que utilizan un combustible especial: las lejías negras. Sin embargo, dichas calderas tienen una serie de características que las hacen únicas. Señalamos algunas de ellas a continuación:

1. Necesidad de quemar un combustible acuoso. La lejía negra concentrada, cuando se introduce en la caldera, todavía contiene una cantidad considerable de agua que debe ser evaporada antes de que comience la combustión. Deben tomarse medidas especiales que permitan el secado, a la vez que se mantenga una combustión estable.
2. La necesidad de mantener una zona reductora con objeto de recuperar el azufre como Na_2S . Esto se logra mediante una adecuada distribución de aire. Sólo una parte del aire total necesario para la combustión se añade en la zona de reducción. El resto se adiciona a niveles más altos en el horno.
3. La necesidad de eliminar los productos inorgánicos del horno en forma de sales fundidas o fundido. Debe hacerse un diseño de tal modo que el fundido fluya desde la solera al disolvedor. La

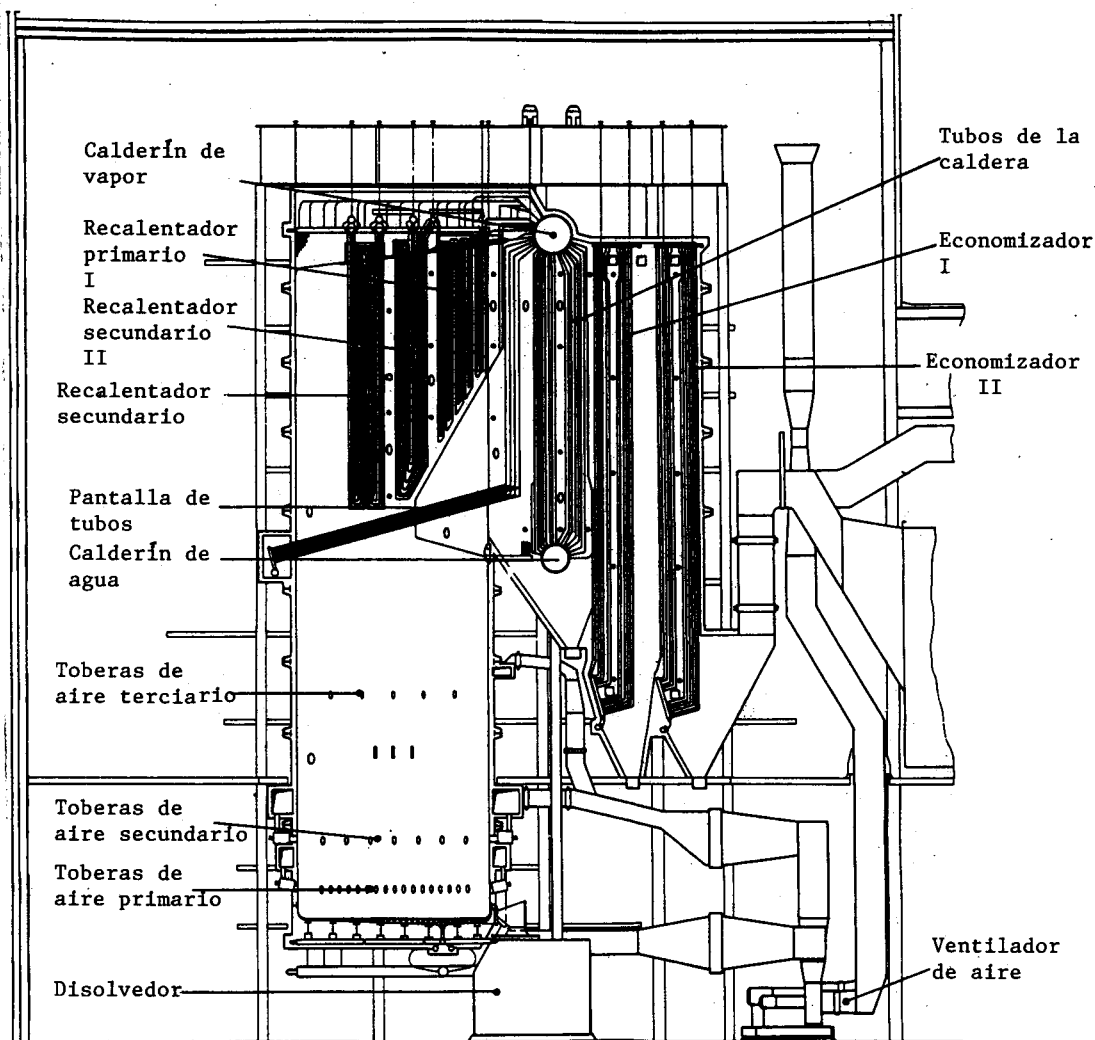


FIGURA 1.2. Caldera de recuperación Tampella.

corriente de fundido debe ser rota por chorros de agua y/o vapor para impedir las explosiones en el disolvedor. La construcción de la solera debe ser estanca para que el salino no fluya a través de ella.

4. La necesidad de manejar un combustible con gran tendencia a la formación de deposiciones. Hay que evitar el taponamiento de los pasos de humos y el tener las superficies con material adherente o pegajoso. Esto supone la utilización de sopladores de hollín,

diseños especiales de las superficies de transferencia de calor y la utilización de equipos de recuperación de sólidos.

5. Los peligros introducidos por los posibles contactos entre el agua y el fundido. Roturas de tubos o lejías negras muy diluidas pueden conducir a explosiones muy peligrosas, problema que no existe en las calderas convencionales. Un paro forzoso de una caldera de recuperación supone mucho más que parar el suministro de combustible y la reparación pertinente, tal como es el caso en las calderas convencionales, puesto que hay que efectuar una limpieza a fondo que supone una pérdida de producción.
6. El potencial de producción de grandes cantidades de compuestos olorosos de azufre reducido (TRS). La eliminación de estas emisiones requiere que se asegure la combustión de estos gases en el interior del horno de recuperación, o que se tenga una buena eficiencia de oxidación de las lejías negras en unidades en las que hay evaporador de contacto directo.
7. Un potencial de corrosión importante en el lado de combustión, debido a los compuestos de azufre presentes. Las medidas que se han tomado incluyen la utilización de soluciones metalúrgicas avanzadas o la adaptación de pitones (studs) a los tubos en las zonas más críticas.
8. El relativo bajo poder calorífico de los sólidos de las lejías negras debido a su alto contenido en productos inorgánicos. Ello puede conducir a dificultades en el mantenimiento de la combustión.

1.3. ESTUDIO DEL PROCESO

1.3.1. Secado de la lejía negra

El secado es el primer proceso a que son sometidas las lejías negras después de su introducción en el horno de recuperación. Para ello se utilizan dos técnicas diferentes: secado en suspensión y secado en las paredes. En el primer método -suspensión- la lejía es pulverizada, en forma cónica, en la cavidad del horno, en gotas relativamente groseras que se van secando conforme caen hacia la solera, circulando a contracorriente con los gases de combustión. Es importante que las gotas formadas tengan un tamaño adecuado para que lleguen secas al lecho, pero no deben ser excesivamente pequeñas para evitar arrastres.

Para una determinada dimensión de tobera del mechero, el tamaño de las gotas depende principalmente de su temperatura, ya que esta variable influye mucho en la viscosidad.

Normalmente, la presión en los mecheros es de 180 a 270 kPa y la temperatura de la lejía de 110 a 120 °C. Un cambio en la temperatura de un orden de magnitud de 1 °C puede tener una influencia considerable en la distribución del tamaño de las gotas.

En el secado en las paredes el objetivo consiste en depositar las

lejías negras, secadas parcialmente, sobre las paredes del horno, en donde se completa el secado final. El sistema de pulverización utiliza mecheros que producen un chorro de lejía negra que se aplasta contra un distribuidor consistente en una lámina plana. El resultado es una lámina casi horizontal de gotas relativamente grandes. La oscilación del mechero produce una distribución uniforme en las paredes. En las unidades grandes, las gotas pueden secarse en su vuelo y nunca llegar a la pared, lo cual debe evitarse. Las condiciones operatorias en el caso de secado en la pared son: presión en los mecheros 340 kPa y temperatura de 104 a 110 °C. Las características de los mecheros y la velocidad de secado son menos influidos por la temperatura en el caso de secado en las paredes.

La cantidad de calor absorbido para el secado final de las lejías negras es significativo y supone del 8 al 10% del calor total liberado en la combustión. El efecto sobre la temperatura en la parte inferior de la caldera es también muy importante, ya que la fuerte absorción de calor que se produce en la evaporación de las lejías negras se traduce en un enfriamiento. Por consiguiente, la sequedad de la lejía que alcanza el lecho tiene una importante influencia sobre la temperatura del mismo y sobre la producción de posibles apagones (blackouts), de los que se tratará más tarde en este capítulo.

1.3.2. Pirólisis

Consiste en la producción de combustibles volátiles debido a la degradación térmica de los compuestos orgánicos. La pirólisis se efectúa por medio de reacciones irreversibles de degradación causadas por efectos térmicos. Aunque no es estrictamente una reacción de oxidación, pueden haber reacciones de oxidación paralelas.

Sólidos lejía -calor- Gases de la pirólisis + Residuo (Char)

La pirólisis es importante por tres razones:

1. Gobierna la producción de combustibles volátiles y su distribución en el horno. Ello es importante, ya que las combustiones en fase gaseosa (homogéneas) son más rápidas que las heterogéneas que se dan en el lecho. Cuanto más extendida es la pirólisis, mejor queman los sólidos.
2. La pirólisis es responsable de la liberación de gases azufrados en el interior del hogar.
3. El material residual de la pirólisis constituye el material inicial del lecho en combustión, montón o montaña (Char bed).

Los sólidos de las lejías negras experimentan una degradación térmica sustancial que comienza a temperaturas de unos 200 °C. Los sólidos se convierten en una masa de aspecto alquitranoso que comienza a hincharse cuando se producen volátiles. Al final de la pirólisis el residuo se transforma en un material carbonáceo, fácilmente pulverizable, de alta porosidad y voluminoso. El volumen ocupado por los sólidos aumenta durante la pirólisis. Este hinchamiento y las causas que

en él influyen han sido estudiados con profundidad (4).

Las variables que afectan la pirólisis son : la velocidad de calentamiento, la temperatura final y la composición de la lejía. Las dos primeras influyen favorablemente en la producción de volátiles.

La composición de las lejías tiene una gran influencia en la pirólisis. La pirólisis de la celulosa comienza a 240 °C y es favorecida por la presencia de carbonatos alcalinos. La descomposición de las hemicelulosas comienza entre 150 y 200 °C y da lugar a más gases que la celulosa. La lignina produce más compuestos aromáticos y carbonáceos que la celulosa. La presencia de algunos compuestos individuales, tal como el ácido elágico en el caso del eucalipto, tiene un efecto adverso sobre el hinchamiento de la masa de lejía en la pirólisis y en las características de ignición.

La pirólisis es responsable de la liberación de gases de azufre en la caldera. La liberación de azufre no se limita al azufre orgánico, ya que se ha visto que el azufre de compuestos inorgánicos se puede convertir en gases por pirólisis con sustancias orgánicas.

Sólo los sulfatos y sulfitos no liberan azufre. El azufre de los sulfuros y tiosulfatos no es estable en la pirólisis y fracciones substanciales se pueden convertir en compuestos de azufre reducido (TRS). Por consiguiente, la oxidación de las lejías negras, que transforma el sulfuro en tiosulfato, no impide las emisiones de TRS del horno.

Hay que procurar que el azufre salga con el fundido, ya que de otra forma lo hace como TRS o SO_2 .

1.3.3. Combustión de los gases

Los gases volátiles formados en la pirólisis son quemados en la zona oxidante en una reacción homogénea en fase gaseosa.

Las variables en esta fase son: suministro adecuado de aire, buena mezcla entre los combustibles y el aire, temperaturas suficientemente altas y tiempo suficiente para que las reacciones se completen.

La mezcla de aire con los combustibles es muy importante. Como el aire se introduce en la periferia, se forma un cono de combustibles no quemados en el centro de la caldera que gradualmente reduce su diámetro. Si este cono se extiende hasta los captadores de calor (Heat traps), las temperaturas podrían caer a valores en que la combustión queda bloqueada. En estas condiciones se podrían producir cantidades excesivas de inquemados y TRS en los gases de salida, incluso con substanciales excesos de aire.

En algunas calderas grandes se toman medidas especiales para que el aire penetre hasta el centro, a donde se dirige directamente una parte del mismo, justo encima del lecho en combustión.

1.3.4. Combustión del residuo carbonoso

La pirólisis de las leñas negras produce un residuo (char), así como gases combustibles. El residuo cae al fondo del horno y forma el lecho o montón que debe ser quemado. Consiste principalmente en material carbonoso, finamente dividido, y sales inorgánicas. En el caso de lechos activos, en una muestra analizada se encontró un 5 a 10% en peso de carbono, siendo el resto Na_2CO_3 , Na_2S y Na_2SO_4 .

Para impedir que este residuo aumente continuamente en la solera, las sales inorgánicas se funden, dando lugar al llamado salino o fundido, y son eliminadas de la solera, mientras que el carbono debe ser quemado a CO o O_2 .

Las principales reacciones que tienen lugar en esta combustión son:

1. $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$
2. $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CO}$
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
4. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$
5. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$

En estas condiciones, al ser el carbón un constituyente menor y las temperaturas superiores al punto de fusión de las sales, el carbón es mojado por las sales fundidas y sus reacciones se efectúan preferencialmente con las sales de sodio y no con la fase gaseosa. Por tanto, la reacción predominante es la del carbono con el sulfato fundido. El sulfato-sulfuro presente puede actuar como catalizador en la combustión del carbón, siendo el sulfato reducido a sulfuro por el carbón y posteriormente reoxidado a sulfato en contacto con el aire.

Las condiciones exigidas para una combustión estable comprenden no sólo una cantidad de aire suministrada suficiente, sino también una temperatura adecuada para la reacción del Na_2SO_4 con el C, que debe superar un cierto umbral.

1.3.5. Formación de sulfuros

Existen dos mecanismos por los que se producen sulfuros en una caldera de recuperación.

1. Reducción de los compuestos de azufre oxidados, especialmente sulfato sódico, mediante un agente reductor.
2. Liberación de azufre como H_2S en la pirólisis y subsiguiente reacción con Na_2CO_3 .

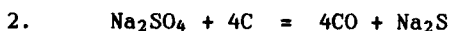
Debe mantenerse un ambiente reductor con objeto de que el sulfuro esté presente, ya que el Na_2S no es estable en un ambiente oxidante a alta temperatura. Sin embargo, la formación de sulfuro no requiere una

fuerte atmósfera reductora. A 930 °C, una temperatura típica en el lecho, la reducción tiene lugar en una atmósfera en donde la relación CO₂/CO es alrededor de 20/1, lo que es claramente un ambiente reductor suave.

Reducción. La reducción directa del sulfato es la principal fuente de formación de sulfuro en el interior del lecho. Esta reacción se efectúa principalmente por reducción con carbono a 930 °C:



$$+\Delta H = 1.205 \text{ kJ/kg}$$



$$+\Delta H = 3.580 \text{ kJ/kg}$$

Las dos reacciones son endotérmicas, absorbiendo la segunda tres veces más calor que la primera. Debido a ello, las temperaturas decrecen a medida que se avanza hacia el interior del lecho, con gradientes de temperatura proporcionales a la velocidad de reducción hasta alcanzar una profundidad de un metro. A partir de aquí el lecho es inactivo.

La velocidad de reducción se dobla por cada 55 °C de aumento de temperatura, lo que combinado con su carácter endotérmico, hace que esta reacción se autolimita a no ser que se añada continuamente calor. En el interior del lecho, la reacción cesa cuando la temperatura alcanza 800 °C. Una temperatura alta en la superficie del lecho -montón- es favorable a una buena reducción.

La reoxidación del sulfuro por oxígeno del aire es una reacción exotérmica más rápida que su reducción y está controlada por la transferencia de oxígeno al fundido. Se ha comprobado, en efecto, que el fundido experimenta una combustión. Un 5% de decrecimiento en la eficiencia de reducción causada por la reoxidación puede elevar la temperatura en 110 °C.

Así pues, la eficiencia de reducción neta será el balance entre la reducción obtenida en el interior del lecho y la reoxidación que se produce cuando el fundido fluye hacia el exterior de la unidad. La temperatura del lecho es el parámetro más importante, pero hay que evitar la reoxidación mediante un adecuado control del aire primario.

Absorción de H₂S. Se puede formar sulfuro de acuerdo con la reacción:



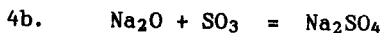
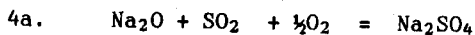
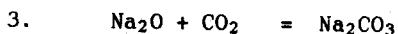
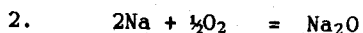
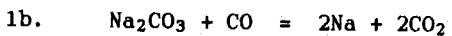
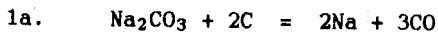
Esta reacción favorece el Na₂S a altas temperaturas y el Na₂CO₃ a bajas, siendo las condiciones óptimas entre 900 y 1.050 °C, menos del 90 % del aire teórico y poco vapor de agua.

Un fundido en movimiento y turbulento dará una buena absorción de H₂S. Una cierta cantidad de H₂S producida en y alrededor del lecho es

absorbido por el Na_2CO_3 presente.

1.3.6. Formación de partículas

Uno de los productos de la combustión de lejías negras lo forman pequeñas partículas (fume) constituidas por Na_2SO_4 y Na_2CO_3 que se originan a partir del vapor de sodio formado en el ambiente reductor del lecho. Estas partículas son el resultado de las siguientes reacciones:

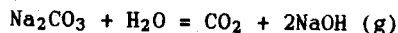


La reacción fundamental es la formación de vapor de sodio en el lecho por reducción del Na_2CO_3 (1a y 1b). Las otras reacciones tienen lugar en la zona oxidante, por encima del lecho, donde haya oxígeno libre.

La reducción del Na_2CO_3 para dar sodio es endotérmica (8.600 kJ/kg Na_2CO_3) y, en consecuencia, es favorecida por la temperatura, a la vez que constituye un importante sumidero de calor. En este sentido existe un paralelismo con la reducción del sulfato.

Las reacciones que conducen a la formación de sulfato y carbonato se efectúan en la parte alta de la caldera. Para las primeras se necesita que esté presente una adecuada cantidad de azufre. La proporción relativa de sulfato y carbonato sigue las cantidades de azufre y sodio volatilizadas.

Otra fuente de partículas es la sosa cáustica en forma de gas que se produce en reacciones del tipo:



Esta emisión parece que es significativa a altas temperaturas y atmósferas oxidantes.

Estas partículas tienen un diámetro que varía entre 0,25 μm y 1,0 μm y forman depósitos (5) en las superficies de transferencia que reducen los coeficientes de transmisión de calor, y pueden, eventualmente, taponar los pasos de humos. Las que no se depositan en las superficies de intercambio son capturadas por el electrofiltro.

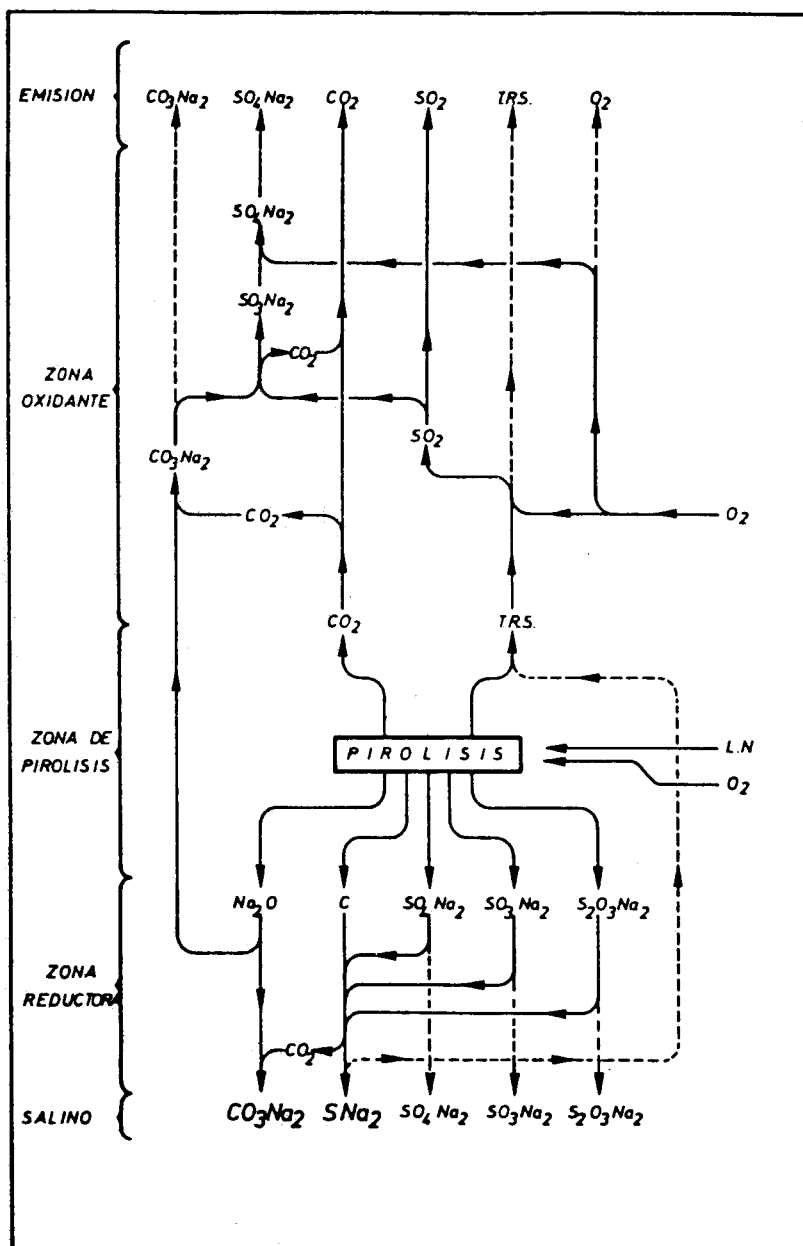


FIGURA 1.3. Reacciones químicas en la caldera de recuperación.

1.3.7. Retención de azufre

El azufre entra con las lejías negras en las que está ligado a los compuestos orgánicos y a los inorgánicos (sodio). Deja el horno como fundido (Na_2S y Na_2SO_4) o por la chimenea (SO_2 o H_2S).

Es importante que las emisiones de S sean las menores posibles por consideraciones medioambientales.

Hay una importante liberación de azufre por pirólisis en el secado de las lejías negras. El compuesto predominante es el H_2S , parte del cual es inmediatamente reabsorbido por el Na_2CO_3 del fundido. El no absorbido se mueve hacia las zonas superiores del horno y, cuando entra en contacto con oxígeno, forma SO_2 (o SO_3); luego, con compuestos de sodio (Na_2O), pasa a formar Na_2SO_4 .

La prevención de emisiones de H_2S comporta los siguientes pasos:

1. Reducción de la liberación de H_2S en la fase gaseosa del lecho mediante altas temperaturas.
2. Oxidación del H_2S desprendido, siendo para ello importante:
 - a) Existencia de un buen exceso de oxígeno.
 - b) Buena mezcla de gases.
 - c) Buena temperatura de combustión en la zona oxidante.

Como ya se ha visto, el SO_2 producido por oxidación puede ser convertido en Na_2SO_4 por reacción con compuestos de sodio en la zona de oxidación. Es importante, pues, que en esta zona existan estos compuestos en cantidad suficiente.

La temperatura del lecho juega en esta fase un papel muy importante, ya que altas temperaturas reducen la liberación de azufre y aumentan la velocidad a la que el sodio reacciona con el SO_2 . Cuando se controlan los TRS, un incremento en su concentración puede indicar la proximidad de un apagón.

El azufre transformado en Na_2SO_4 vuelve al lecho o es recogido en las tolvas o en el precipitador. En el lecho es reducido y descargado como fundido.

En la figura 1.3. se muestran las reacciones químicas que ocurren en las distintas zonas de la caldera de recuperación.

1.3.8. Arrastres

Los arrastres de lejía o residuos carbonosos se producen cuando éstos son cogidos por la corriente de gas y llevados a la parte alta de la caldera.

Una partícula es arrastrada cuando la velocidad del gas es mayor que la velocidad de sedimentación característica. La velocidad de sedimentación es función del tamaño, forma y densidad de las partículas,

así como de la viscosidad y densidad de los gases.

En general los arrastres aumentan con:

1. Disminución del tamaño de partícula.
2. Disminución de la densidad de partícula.
3. Incremento de la viscosidad del gas (incremento de la temperatura).
4. Disminución de la densidad del gas (incremento de la temperatura).
5. Incremento del flujo de aire en las zonas bajas del horno.

Las características de pulverización del líquido (diámetro medio de partícula y su distribución), en relación a los arrastres, son muy importantes. Las gotitas arrastradas se secan, pirolizan y queman en suspensión, en la zona oxidante de la caldera. El azufre gasificado tiene menos oportunidad para reaccionar con las partículas (fume). El material carbonoso que asciende y llega a temperaturas por debajo del punto de combustión, no llega a veces a quemarse y ensucia los tubos captadores de calor o es recogido como polvo en el precipitador.

Los arrastres ocasionan un incremento de las partículas sólidas y del azufre en los humos y no tienen efectos beneficiosos.

Suponen también una mayor posibilidad de ensuciamiento de las superficies de intercambio. Los arrastres tienen una dimensión mayor que las partículas químicas, 10-200 μm de diámetro (6).

La formación de deposiciones en los recalentadores y tubos de la caldera (7) de las unidades de recuperación, disminuye la eficiencia de la transmisión de calor y conduce a paros no programados debidos a los taponamientos que se producen. Los depósitos se acumulan cuando las deposiciones exceden la capacidad de eliminación de los mismos, que tienen los sopladores de hollín.

La velocidad de deposición es gobernada por dos factores principales: cantidad y adhesividad de las partículas en los humos.

Se ha demostrado que la adhesividad de los depósitos al sustrato es función de la cantidad de fase líquida (fundida) presente en los depósitos. Las deposiciones son adherentes cuando la fase líquida excede el 20%. La cantidad de líquido se incrementa con la temperatura y el contenido en cloruros.

Las deposiciones consisten principalmente en Na_2SO_4 y Na_2CO_3 , con pequeñas concentraciones de cloruros, potasio y compuestos de azufre reducido. De estos compuestos, los cloruros tienen una gran influencia en las propiedades térmicas y de adhesión.

En ausencia de cloruros, la temperatura de adhesión del sistema Na_2SO_4 - Na_2CO_3 es alrededor de 825 °C. Cuando hay arrastre de Na_2S , el

sistema $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{S-Na}_2\text{CO}_3$ tiene un punto de fusión que oscila entre 720 y 760 °C en función de la relación $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$.

La presencia de potasio y cloruros (5) en las partículas (fume) puede tener un marcado efecto en las calderas de recuperación, ya que rebajan el punto de fusión de los depósitos, facilitando su deposición, y aumentan la corrosión en los tubos.

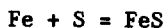
1.3.9. Reacciones de corrosión

La corrosión en el lado del hogar puede darse en diferentes sitios y ser causada por una variedad de mecanismos:

1. Ataque directo del fundido sobre el hierro.
2. Ataque corrosivo por azufre elemental generado por combinaciones $\text{Na}_2\text{S-CO}_2$ o $\text{H}_2\text{S-O}_2$.
3. Ataque por piro sulfato, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.
4. Corrosión ácida, por haber llegado a temperaturas que se encuentran por debajo del punto de rocío de los gases.
5. Ataque en el lado frío por reacción del NaOH con el hierro en unidades de paredes sin membrana.

El fundido reacciona muy rápidamente con el acero y el hierro, pudiendo ocasionar una total destrucción del metal. Por ello, se procura enfriar los tubos, de tal modo que se forme una capa de fundido sólida sobre la superficie que actúa como barrera protectora. Normalmente se pretende que no haya material en fusión en contacto directo con los metales en el horno.

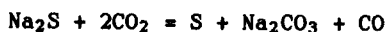
El tipo más común de corrosión en el hogar se produce en la parte baja del horno y es causada por el azufre elemental que reacciona con el hierro para formar FeS.



El azufre elemental se produce in situ por reacción del H_2S y O_2



o por reacción del CO_2 y Na_2S



La corrosión es lenta por debajo de 310 °C pero por encima de esta temperatura se incrementa rápidamente, por lo que es muy importante mantener la temperatura por debajo de esta cifra.

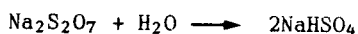
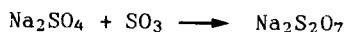
La temperatura de la superficie de los tubos depende de los flujos de calor locales, deposiciones internas en los tubos y temperatura de saturación del agua de la caldera (que depende de la presión de

operación de la caldera). Zonas de alta intensidad de calor en las que hay depósitos internos formados pueden estar sometidas a una fuerte corrosión. Vibraciones de los tubos o exfoliación de las deposiciones pueden romper la capa sólida y conducir a una mayor corrosión.

La reacción H_2S-O_2 predomina en las unidades de secado en la pared, mientras que en las unidades de secado en suspensión la reacción Na_2S-CO_2 es la mayor fuente de azufre elemental que ataca el metal.

La corrosión de los tubos en la parte baja del horno puede ser controlada por la utilización de tubos compuestos (composite), pitones (studs) o diversos recubrimientos. La tendencia es hacia los dos primeros sistemas.

La corrosión con piro sulfato se da cuando piro sulfato líquido, $Na_2S_2O_7$, está presente y se localiza en el haz vaporizador (boiler bank), los tubos de la caldera, recalentador y economizador. Las principales reacciones son:



Para evitar la formación de piro sulfato hay que eludir las condiciones que conduzcan a grandes cantidades de SO_3 , es decir: excesiva gasificación de azufre en el horno, insuficiente volatilización de sodio y concentración excesiva de O_2 en los humos.

Puede darse una sulfitación directa en el recalentador si hay azufre reducido en los inquemados que lo alcanzan. El sulfato sódico es agresivo por encima de $550\text{ }^\circ\text{C}$, caso de que no haya una capa protectora de escoria solidificada. Los cloruros disminuyen el punto de fusión de esta escoria y con ello se elimina esta capa protectora.

Cierto número de gases pueden formar ácidos cuando se enfrían por debajo del punto de rocío, entre ellos el SO_2 , SO_3 y HCl . Los ácidos causan corrosión en el extremo frío del sistema, incluyendo conductos, ventilador de tiro inducido y economizador.

Se han publicado diversos estudios sobre la corrosión (8).

1.4. CARACTERISTICAS GENERALES DEL EQUIPO

A continuación se citan las características generales de las calderas de recuperación:

1. La combustión se efectúa en un horno estacionario cuyas paredes están recubiertas de tubos que forman parte de la caldera (generador de vapor). El tamaño de la caldera es tal, que debe tener un volumen adecuado a la cantidad de energía liberada y tener una sección transversal que proporcione velocidades de gas razonables, así como un área de intercambio de calor suficiente para reducir la temperatura de los gases a los valores deseados.

2. Los gases calientes que dejan el horno pasan a través de una serie de superficies captadoras de calor. La secuencia más común es: pantallas de tubos, recalentador, haz vaporizador y calderines (boiler bank) y economizador. Las pantallas de tubos han sido eliminadas en las últimas unidades instaladas. Las unidades más viejas tienen un evaporador de contacto directo como elemento final de captación de energía. En este caso, el economizador es más pequeño para que así entre suficiente cantidad de calor en el ECD con objeto de obtener la concentración final deseada de las leñas negras.
3. El aire se introduce a diferentes niveles en el horno. Se calienta previamente a 150 °C con el fin de mantener una combustión estable. Un ventilador de tiro forzado y un sistema de registros ajustables se utilizan para introducir el aire en la caldera y facilitar la eliminación de los gases formados en la combustión. Al final de la caldera, y en general después del electrofiltro, se sitúa un ventilador de tiro inducido. De este modo se eliminan los humos y se mantiene un tiro equilibrado.
4. La leña se introduce de tal modo que se queme en el lecho de combustión (montón, montaña, char bed), situado en la solera de la caldera. El método de introducir la leña difiere según los constructores.

El lecho de combustión sirve como medio de reducción y estabilizador de la combustión.

5. El fundido o salino (smelt) fluye hacia el exterior del horno a uno o más disolvedores. La solera puede ser inclinada, con salida en el extremo más bajo, o plana, siendo en este caso eliminado el fundido por decantación.

Hay que significar (2) que las características generales de las calderas de recuperación no han cambiado mucho en los últimos 40 años. El diseño básico, que consiste en un generador de vapor y una unidad de recuperación de calor, montados en la parte superior de una cámara de combustión alta, permanece tal como fue desarrollado hacia 1935.

Ya se han comentado anteriormente los principales constructores existentes en el mundo de calderas de recuperación. En este apartado se describirán preferencialmente las características y diferencias que existen entre las calderas Babcock & Wilcox y las Combustion Engineering.

Combustion Engineering utiliza un sistema de paredes de tubos tangentes con tubos de 76 mm de diámetro y 76 mm (3") entre centros; Babcock & Wilcox utiliza el sistema de tubos con membranas de 76 mm y 101,6 mm (4") entre centros, con una membrana entre los tubos. En la figura 1.4. se muestran diversas configuraciones de tubos de la pared de la caldera de recuperación.

Babcock & Wilcox utiliza mecheros de leña de tipo plato difusor que oscilan hacia arriba y hacia abajo, a la vez que rotan axialmente a izquierda y derecha. Las toberas están dimensionadas de tal modo que

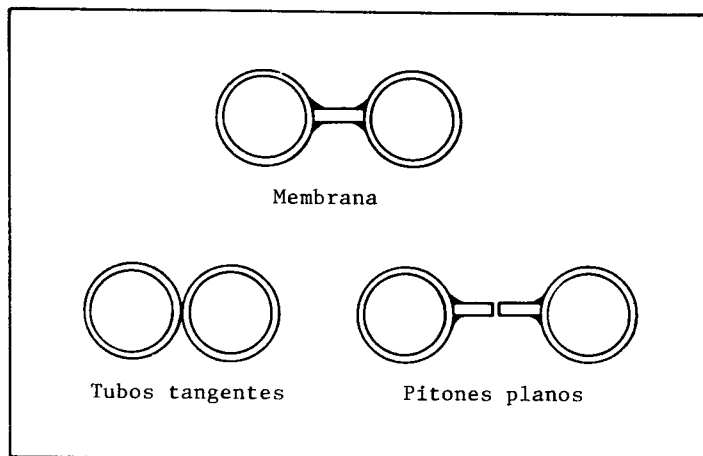


FIGURA 1.4. Diversas configuraciones de tubos de la pared de la caldera de recuperación (3).

entre 1,5 M de libras (0,68 Mkg) y 3 M de libras (1,36 Mkg) se utilizan dos mecheros: uno en la pared frontal y otro en la posterior.

Combustion Engineering utiliza mecheros atomizadores que sólo oscilan hacia arriba y abajo. En unidades por encima de 2 M de libras (0,91 Mkg) las lanzas están montadas en las cuatro paredes, con dos o tres en cada pared.

En los últimos años se ha producido una tendencia hacia las lanzas estacionarias con objeto de estabilizar la combustión y minimizar el arrastre de gotas de lejía. La figura 1.5 muestra unos ejemplos de mecheros (3).

Babcock & Wilcox ha utilizado tradicionalmente tres niveles de inyección de aire de combustión para mantener una buena turbulencia en los niveles altos (figura 1.6).

Hasta hace poco Combustion Engineering utilizaba sólo dos niveles de inyección de aire, con el superior introducido tangencialmente con objeto de desarrollar un efecto ciclónico (figura 1.7).

Se han realizado numerosos estudios sobre el sitio exacto y de que modo debe introducirse el aire. El objetivo es optimizar la eficiencia en la generación de vapor, satisfaciendo simultáneamente las regulaciones sobre la emisión de compuestos de azufre.

El flujo que sale de la cámara de combustión pasa en el caso Babcock

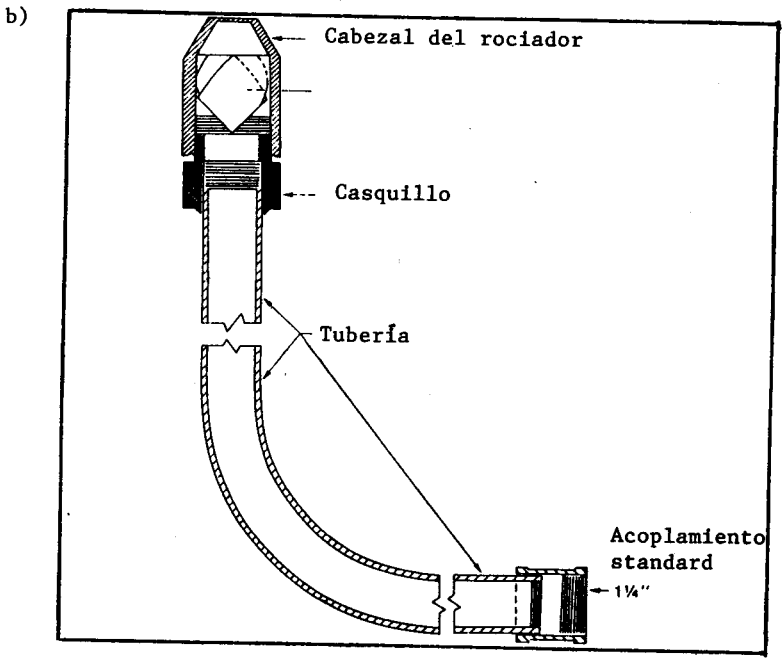
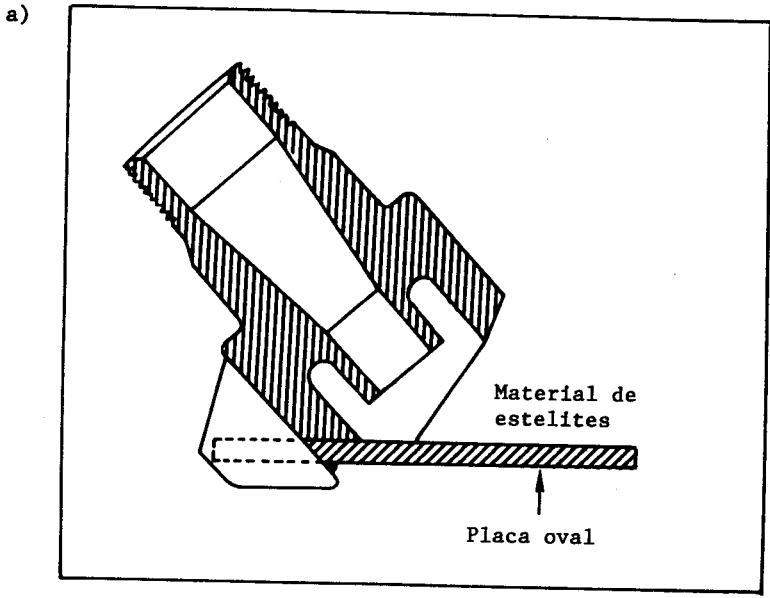


FIGURA 1.5. Ejemplos de mecheros: a) Unidades Babcock & Wilcox
b) Unidades Combustion Engineering

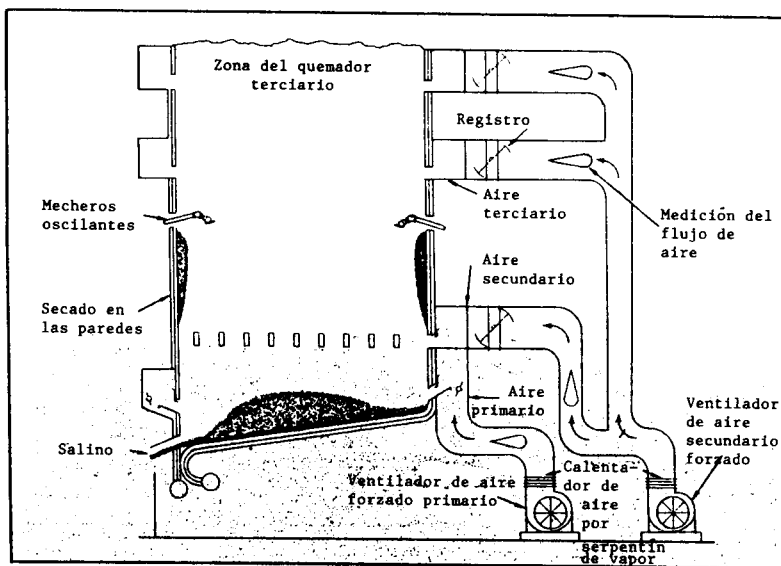


FIGURA 1.6. Proceso de combustión (B & W).

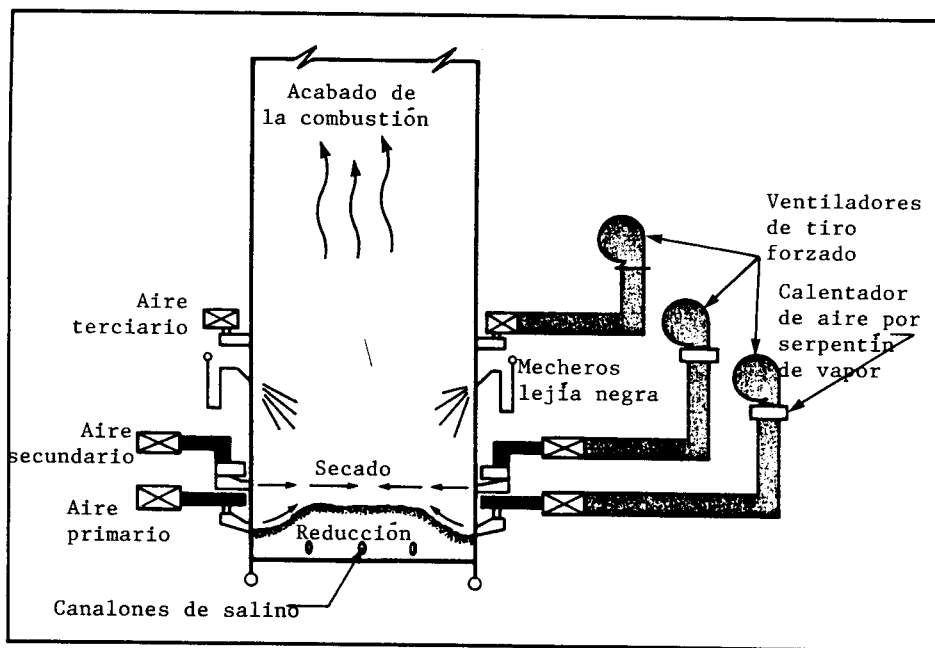


FIGURA 1.7. Proceso de combustión (CE).

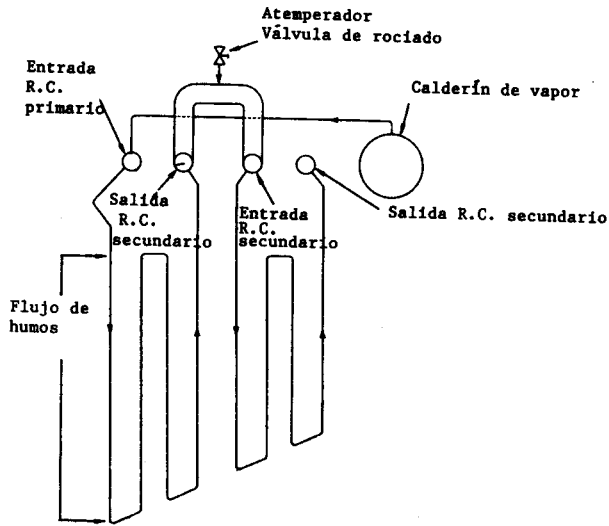


FIGURA 1.8. Recalentador (B&W).

¿ Wilcox a flujo equicorriente a través de los equipos de recuperación de calor. Así, el vapor más frío procedente del calderín superior de vapor es calentado por el gas más caliente (figura 1.8).

Combustion Engineering mantiene un flujo a contracorriente, de tal modo que el vapor más caliente es calentado por el gas más caliente.

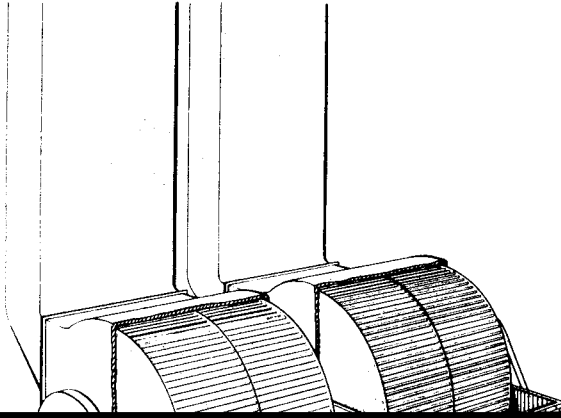
Control de olores. En los últimos 20 años se han realizado ciertos progresos (2,9) en este campo. En los años 60 la oxidación de las leñas negras era el proceso preferido. Con leñas negras oxidadas, el contacto con los gases de salida reduce el problema de emisiones, llegándose a niveles en el rango de 10 a 15 ppm. Los precipitadores de fondo húmedo se instalaron en conjunción con los sistemas de leñas negras oxidadas.

Desde 1970 el método preferido de control de olor ha sido evitar el contacto de las leñas con los gases de salida. Esta llamada tecnología de "bajo olor" ha sido muy exitosa en la reducción de olores debidos a los TRS, que se han situado en niveles de menos de 3 ppm. En este caso se utilizan sobreconcentradores en conjunción con precipitadores de fondo seco.

1.4.1. Concentración de las leñas negras

Actualmente, se instalan cada vez menos evaporadores en cascada. En Canadá, Combustion Engineering sólo ha instalado uno desde 1970. En el caso de pequeñas instalaciones (hasta 0,27 Mkg) se instala una unidad simple. En el caso de mayores instalaciones se coloca un sistema de doble rueda (figura 1.9).

Los evaporadores en cascada tienen una entrada de gases vertical que se produce a través de un conducto vertical. El gas fluye a través de las barras del rotor, saliendo por la parte posterior del evaporador.



Los concentradores que utilizan calentamiento indirecto para la evaporación de las lejías negras hasta 65-68% de sólidos, se han utilizado desde 1970. Son, esencialmente, evaporadores de tubos largos, en los que las incrustaciones se inhiben mediante circulación a alta

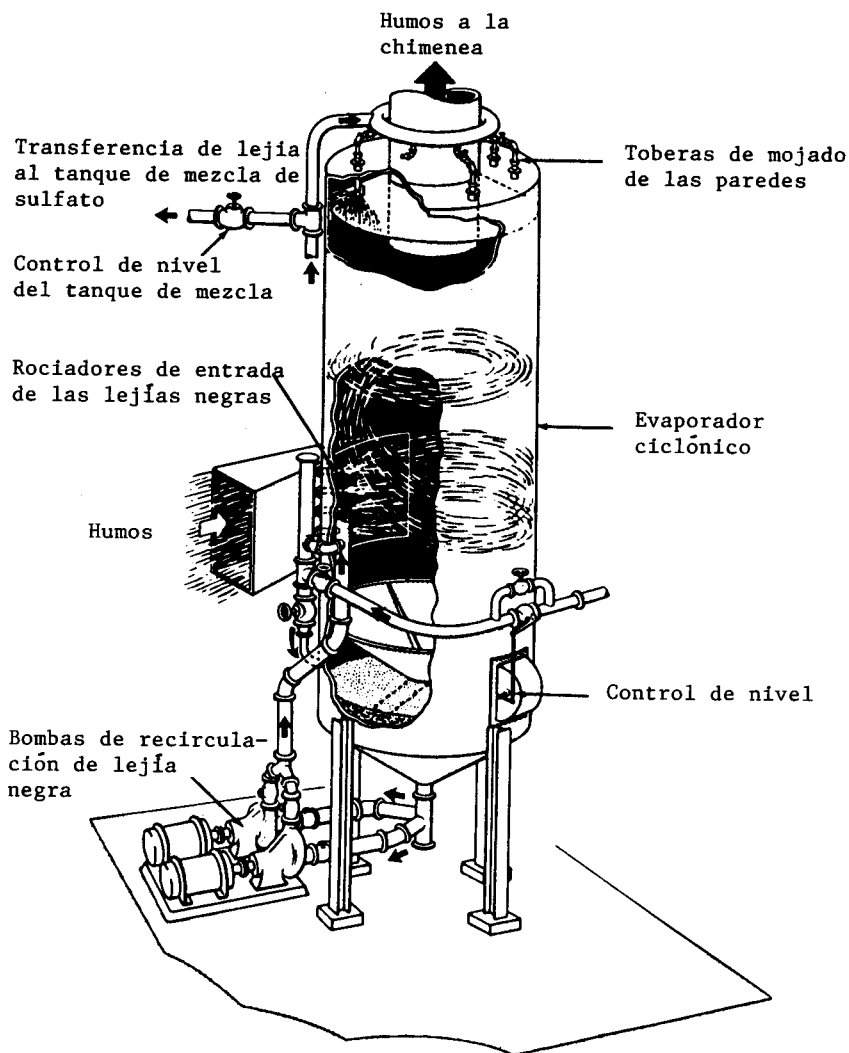


FIGURA 1.10. Evaporador ciclónico (B&W).

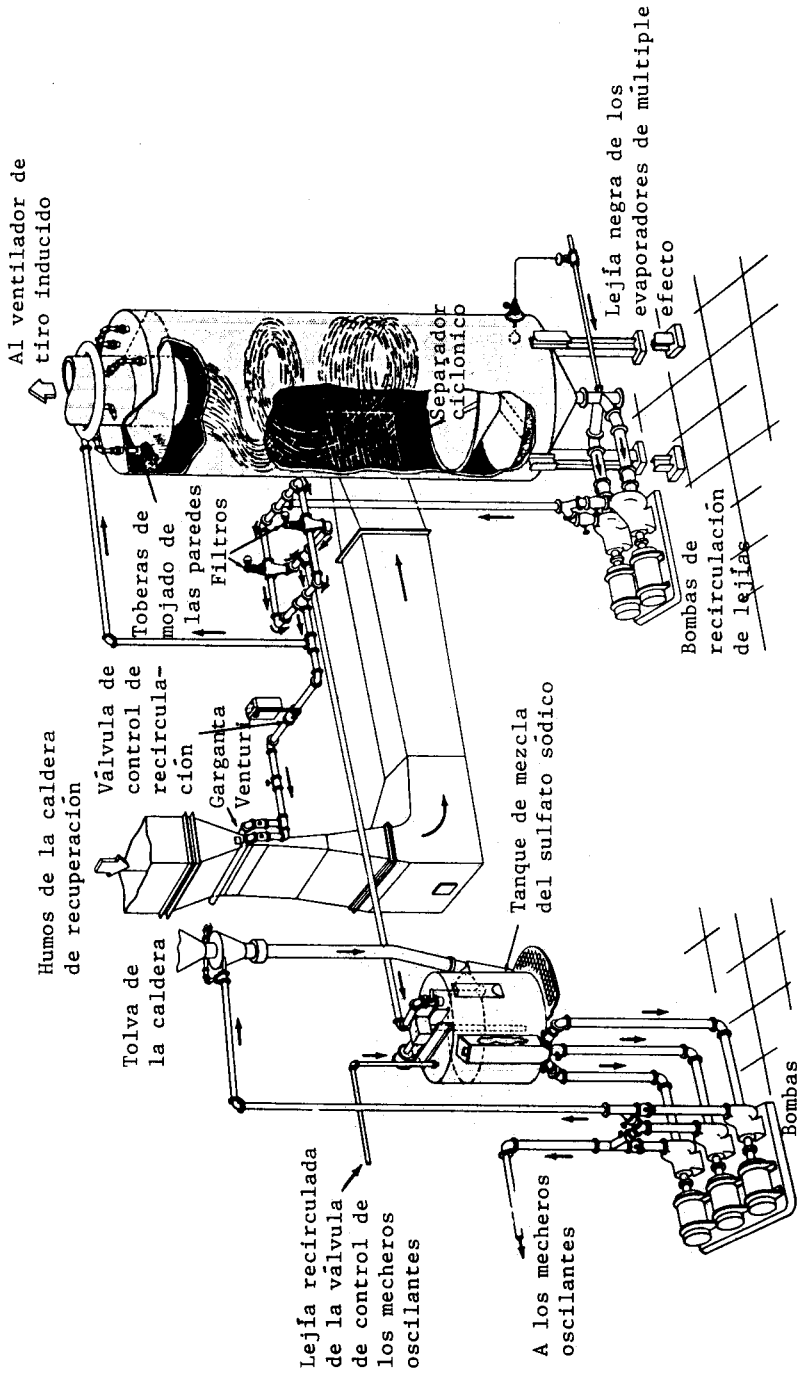


FIGURA 1.11. Evaporador - Scrubber Venturi (B&W).

velocidad de las lejías en los tubos. Estos sistemas pueden llegar hasta 75% de concentración. Se han utilizado en la industria diversas configuraciones de estos aparatos. La mejor de ellas -desde un punto de vista energético- es un sistema constituido por un doble efecto, con los vapores del segundo efecto que se dirigen a la evaporación de múltiple efecto. En otros sistemas los vapores del segundo efecto van a un preevaporador de doble efecto. Finalmente, en otros, el concentrador tiene su propio condensador de superficie. Consideraciones energéticas y también económicas llevan a la utilización de un concentrador de simple efecto, con los vapores de salida dirigidos al tren de múltiple efecto.

1.4.2. Circuito de aire y humos. Combustible auxiliar

Las calderas de recuperación operan esencialmente abiertas a la atmósfera. El espacio de combustión es mantenido a una ligera depresión, de tal modo, que una pequeña cantidad de aire puede penetrar a través de las aberturas (picos de colada e inyección de lejías). Se utilizan sistemas para el suministro de aire y extracción de humos.

El aire de combustión (2,3,10,11) es suministrado por uno o más ventiladores de tiro forzado y pasa a través de un calentador de aire con objeto de elevar la temperatura hasta 150-175 °C, antes de su admisión en el horno. Las instalaciones típicas tienen un solo ventilador de tiro forzado que suministra todos los niveles de entrada de aire. Este ventilador puede estar colocado en la parte superior del edificio, de tal modo que se puede utilizar el aire precalentado por la radiación de la caldera. Los ventiladores se colocan en una disposición de descarga vertical. Esquemas de los sistemas de aire y humos pueden verse en la figura 1.12.

Otras instalaciones tienen dos ventiladores, uno para el aire primario y otro para el resto; algunas tienen ventiladores a nivel del suelo con flujo horizontal hacia el calentador; algunas utilizan los gases de salida para precalentar el aire en un calentador tubular regenerativo. El flujo a través del calentador de aire es generalmente vertical hacia abajo.

Los calentadores consisten en varios bloques de serpentines de vapor con aletas montados unos sobre otros. La presión efectiva del vapor es de 4 a 12,5 kg/cm². En algún sistema se utilizan dos presiones de vapor: la más baja para el primero o los dos primeros bloques y la presión más alta para el resto.

Una vez calentado el aire de entrada a la temperatura adecuada, pasa a los cajones de aire (wind box) y de aquí a las entradas (ports) de la caldera. Se utilizan registros adecuados (dampers) para controlar el flujo total de aire y su distribución en diferentes niveles (primario, secundario, eventualmente terciario). Registros individuales se utilizan en cada caja de aire para controlar la distribución detallada y la velocidad de inyección.

Los productos de combustión son eliminados del horno por uno o más ventiladores de tiro inducido, colocados después de los elementos captadores de calor de la caldera. Pueden estar colocados antes o

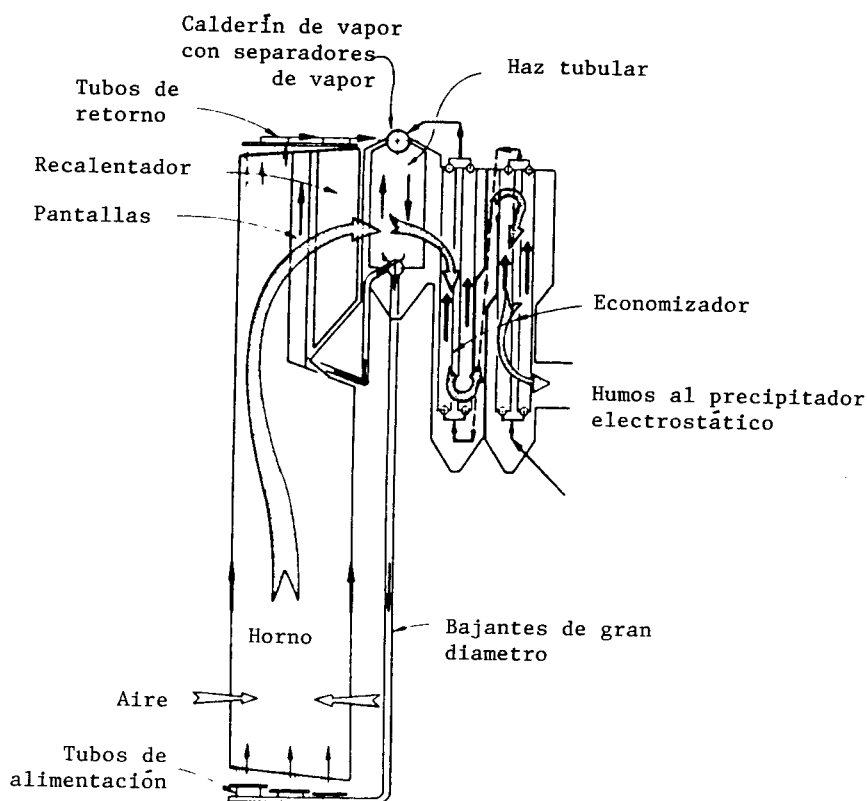


FIGURA 1.12. Circuito de aire. Esquema de los sistemas de aire y humos (1).

después del precipitador electrostático, pero, en general, están detrás. Se trata de ventiladores de doble succión, una en cada cámara. Desde el ventilador se produce la descarga a la chimenea.

Con objeto de controlar el tiro de la caldera, estos ventiladores tienen un accionamiento de velocidad variable, ya sea mediante turbina de vapor o motor eléctrico. Para mantener el rotor libre de acumulaciones de polvos, hay normalmente un sistema de chorros de vapor, que incide sobre las palas para mantenerlas limpias. Como precaución adicional muchas fábricas disponen de un sistema de control de vibraciones para evitar la destrucción del ventilador, caso de que se produzcan desequilibrios.

Combustible auxiliar. Tres son los propósitos de la utilización de combustible auxiliar: iniciar la combustión de la leña, estabilizar la combustión en periodos de inestabilidad y quemar el material en la solera cuando la alimentación de las leñas negras cesa. El combustible auxiliar más común es el fuel bunker tipo C (Campa n° 1).

Las calderas Combustion Engineering tienen normalmente cuatro quemadores auxiliares de fuel, uno en cada esquina. Estrictamente hablando, se trata de quemadores de puesta en marcha, ya que pueden generar como máximo del 10 al 20% del vapor necesario. Cualquier necesidad de vapor adicional debe ser satisfecha por quemadores adicionales, que se sitúan en el nivel de los registros de aire secundario y que se denominan quemadores de carga.

Babcock & Wilcox dispone de cuatro a ocho quemadores auxiliares. La capacidad de producción de vapor es, en este caso, del 60 al 70% de la producción máxima.

Sería ideal que todas las calderas de recuperación estuvieran equipadas con quemadores de fuel capaces de producir el vapor necesario. En la figura 1.13 se puede observar un quemador de combustible auxiliar.

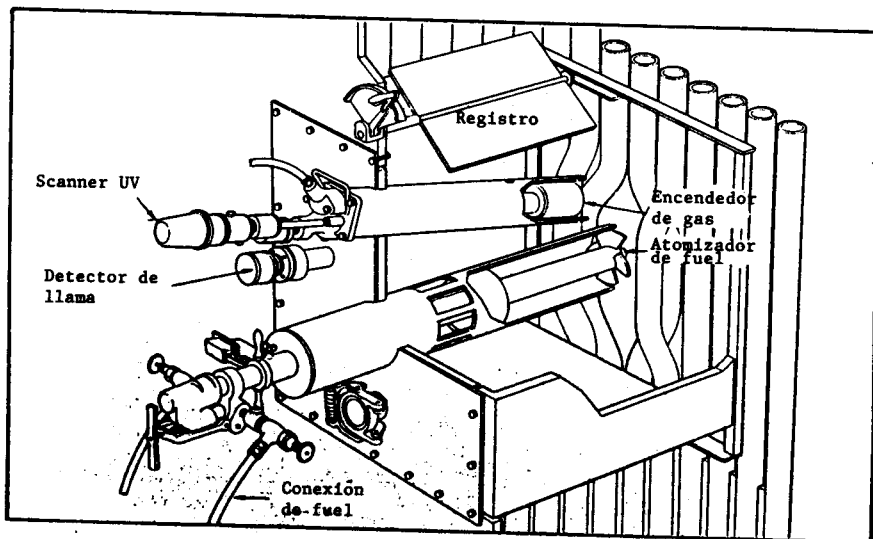


FIGURA 1.13. Quemador de combustible auxiliar (B&W).

Existe la posibilidad de quemar otros combustibles (12), ya sea mezclados con la leña o como una corriente separada. Entre ellos se pueden citar:

1. Leñas procedentes de pasteado NSSC y sulfito con base sodio, en las llamadas recuperaciones cruzadas.
2. Leñas residuales procedentes de la regeneración de ClO_2 (sustitución de sulfato sódico).
3. Tail oil y jabones.
4. Gases olorosos del proceso, en general de baja concentración y alto volumen.

5. Productos secundarios del petróleo, gases y líquidos.

6. Trementina.

Posibles futuros desperdicios para quemar pueden ser:

1. Coque de petróleo.

2. Residuos con alto contenido en azufre de otros procesos.

3. Fangos procedentes del tratamiento de aguas.

4. Efluentes procedentes del cierre de circuitos de la planta de blanqueo.

1.4.3. Preparación de la lejía negra

Los circuitos de recuperación de bajo olor disponen de tanques de almacenado de lejías negras con una capacidad de unas 10-15 horas. La lejía es bombeada desde el tanque de almacenado al sistema del tanque de mezcla.

Cuando se utilizan evaporadores de contacto directo, una parte de las lejías van directamente al tanque de mezcla.

En el caso de que existan precipitadores electrostáticos de fondo seco situados a nivel del suelo, pueden haber dos tanques de mezcla, recibiendo el primero de ellos el retorno del sulfato sódico del precipitador.

El tanque de mezcla del sulfato sódico es un recipiente adecuadamente agitado en su interior, con un tiempo de retención de 15 a 20 minutos. Las funciones principales del tanque de mezcla son:

1. Es el punto de adición del sulfato sódico de reposición.
2. Disolución y mezcla de las cenizas de la caldera y tolvas de los economizadores y haz tubular.
3. Alojamiento del calentador primario de las lejías negras, consistente en un tubo dispuesto en círculo en el fondo del tanque, con espigas de vapor dirigidas hacia arriba para calentar las lejías desde 65-75 °C hasta 93-99 °C.
4. Recibir y mezclar el sulfato sódico procedente del precipitador electrostático.

El tanque de mezcla está situado a nivel del segundo piso con objeto de suministrar una presión positiva a las bombas que alimentan las lejías negras a la caldera.

Desde el tanque de mezcla la lejía negra concentrada se bombea al calentador secundario. Este comunica el calentamiento final a la lejía hasta la temperatura de introducción en la caldera de recuperación, que

es de 104-110 °C, para controlar la viscosidad en el caso de unidades Babcock & Wilcox, y de 112-118 °C, con el fin de mejorar la atomización en el caso de Combustion Engineering. El calentamiento es con vapor directo, pero últimamente se ha tratado de hacer un calentamiento indirecto para evitar la dilución que supone el calentamiento directo.

1.4.3.1. Mecheros de lejías negras

Las calderas Combustion Engineering tienen de 4 a 14 mecheros de lejía (2,13). Cada pared puede tener 0, 2, 3 ó 4 mecheros; las paredes opuestas tienen el mismo número de mecheros. Los mecheros producen una atomización mecánica que se traduce en una hoja cónica formada por gotas groseras. Los mecheros son oscilados verticalmente y las gotas se secan a medida que caen libremente a través de los gases calientes hacia la solera. Las presiones adecuadas son de 0,84 a 1,26 kg/cm² efectivos a concentraciones de sólidos de 65 a 68%.

Las unidades Babcock & Wilcox disponen normalmente de dos mecheros: uno en la pared frontal y otro en la opuesta. Las calderas de menos de 0,5 Mkg tienen sólo uno. Las más grandes pueden llegar a tener hasta 4, uno en cada pared. Los mecheros utilizan un plato difusor con objeto de producir un conjunto de gotas en forma de hoja plana que se depositan sobre la pared de enfrente. Los mecheros son oscilados de dos modos a la vez: vertical y rotacionalmente. El resultado es la deposición sobre las cuatro paredes de unas capas de lejías negras que se van secando. Cuando las lejías negras se secan la materia sólida se rompe y cae por su propio peso sobre la solera. La operación, en el caso de secado sobre las paredes, se lleva a cabo con una presión en los mecheros de 2,45 kg/cm² efectivos y 60-65% de sólidos.

Últimamente, existe una tendencia a la reducción del número de mecheros y a que éstos sean de tipo fijo (13).

1.4.3.2. Reposición

La cantidad de productos químicos de reposición varía ampliamente según las fábricas. Debe compensar las pérdidas en la chimenea, lavado de la pasta, descargas en los evaporadores y cierto número de posibles pérdidas en el sistema de caustificación.

El producto más utilizado es el sulfato sódico. Tanto si se produce una oxidación de las lejías negras como si no, se requiere un control de la sulfidez. Con objeto de aumentarla se puede añadir azufre elemental o sulfuro ácido de sodio. Si lo que se pretende es bajar la sulfidez el producto más utilizado es la sosa cáustica.

1.4.4. Combustión. Recuperación química

El propósito de la utilización de aire primario es quemar el material carbonáceo situado en la solera y que forma la montaña. También controla la forma de la montaña y su altura con objeto de que la reducción sea óptima. Tiene que haber una cantidad adecuada de aire para

que se desprenda suficiente calor, de tal modo que se efectúe la reacción endotérmica de reducción y se fundan los productos inorgánicos.

Por otro lado, la cantidad de aire debe mantenerse baja para que se mantengan unas condiciones reductoras y, en consecuencia, sólo una fracción del aire total puede ser introducido en este nivel.

El aire primario se introduce a través de numerosas aberturas, en los cuatro costados de la caldera, muy cerca de la solera. Una unidad de recuperación puede tener de 30 a 35 aberturas en cada una de las paredes.

En el caso de calderas Babcock & Wilcox las aberturas están situadas a unos 90 cm por encima de la solera y a unos 1,2 m en el caso de las Combustion Engineering. El aire primario es de 40 a 55% del total en las Babcock & Wilcox y de 60 a 65% del total en las Combustion Engineering. La admisión de aire se hace a muy baja presión (7,5 a 10 cm de H_2O) para no producir disturbios en el montón.

En las calderas CE el resto de aire (35-45%) es suministrado a una altura de 7,6 a 9,15 m por encima de la solera, inyectado a una presión de unos 12,7 cm de H_2O a través de cuatro registros de diseño especial situados cada uno en una pared. Están dispuestos tangencialmente con objeto de desarrollar un torbellino que produzca una buena mezcla, de tal modo que se quemen todos los compuestos volátiles y se obtenga una buena combustión. En la figura 1.14 se puede apreciar el efecto de una entrada tangencial de aire.

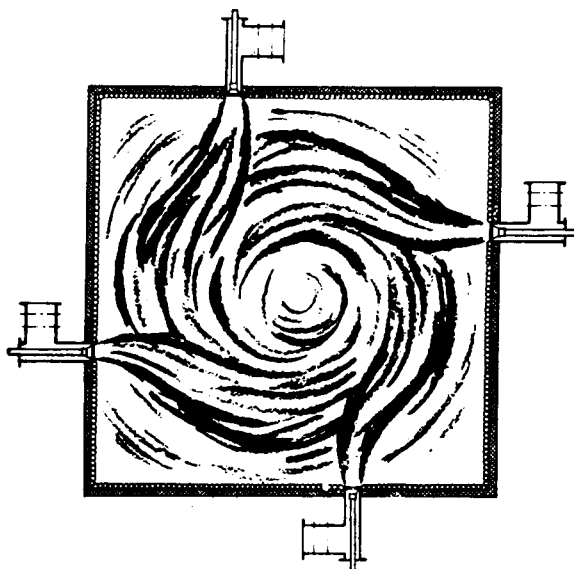


FIGURA 1.14. Vista de una entrada tangencial de aire (1).

En las unidades BW existen otros dos niveles de inyección de aire: 20-40% es introducido a través de entradas a una altura de alrededor de 2,10 a 3 m sobre la solera. Este aire secundario suministra el calor necesario para secar las lejías y sus residuos sobre las paredes y se inyecta a una presión de 12,7 a 20,3 cm de H_2O . Finalmente, el aire terciario se inyecta a una presión de 15,2 a 30,5 cm de H_2O , para desarrollar una violenta turbulencia que facilite una combustión total de las partículas.

En la figura 1.15 se muestran las trayectorias de los chorros de aire en una caldera. Estas trayectorias se han obtenido realizando diversas asunciones y cálculos (10) y representan la línea central del chorro que sale de las aberturas. Se asume que el chorro queda extinguido cuando su velocidad queda por debajo de 1 ó 2 m/s.

1.4.5. Disolvedor

El propósito del disolvedor, llamado a veces tanque de disolución del fundido o tanque principal de disolución, es disolver los productos inorgánicos fundidos (de una composición aproximada 70% carbonato sódico, 25-30% sulfuro sódico y 1 a 5% sulfato sódico) que salen de la solera del horno. Un esquema de un disolvedor puede verse en la figura 1.16.

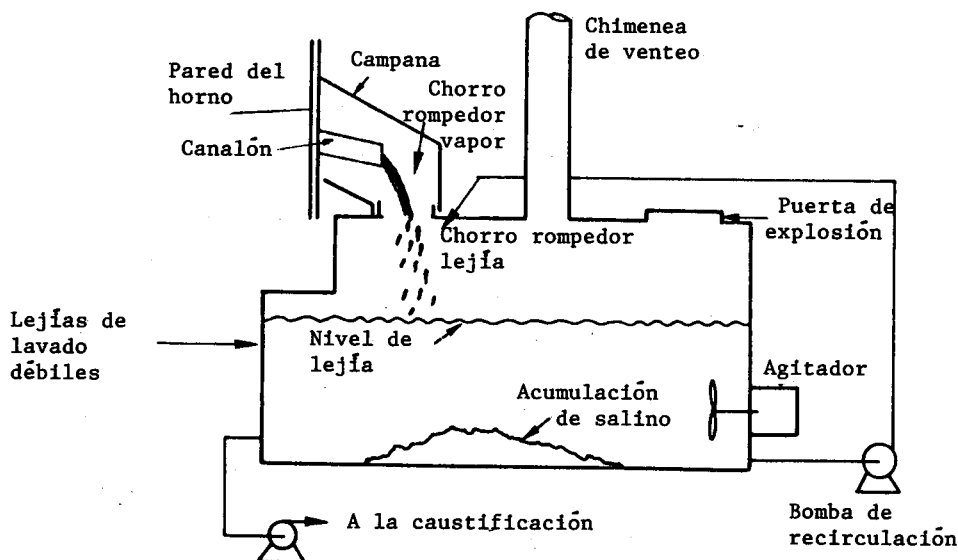


FIGURA 1.16. Esquema de un disolvedor (3).

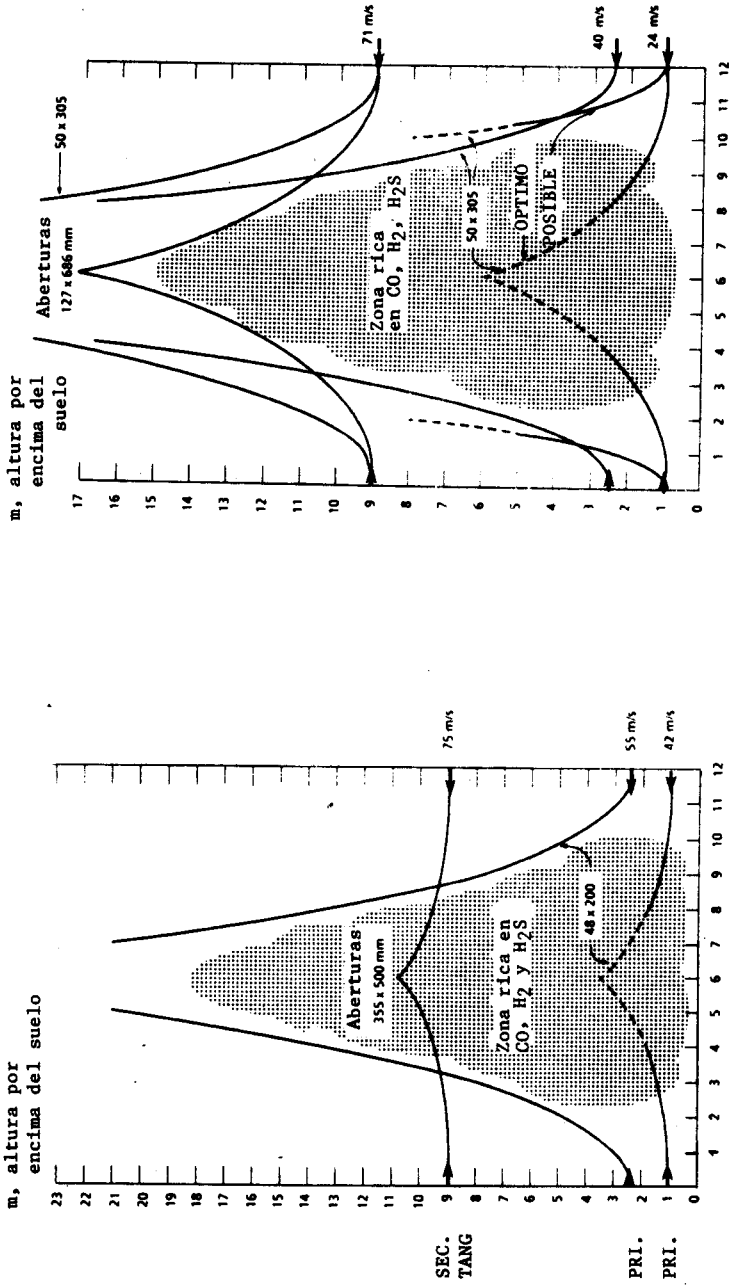


FIGURA 1.15. Trayectoria de los chorros de aire en una caldera (10).

El disolvedor debe también disipar, en una operación segura, la gran cantidad de calor que se libera en esta operación. Es importante que la lejía verde producida sea de una calidad adecuada para la operación de caustificación subsiguiente.

El sistema de disolución del fundido consiste normalmente en un pico de colada de fundido, un tanque de disolución, un agitador, bombas de circulación, y un sistema de bombas y tuberías para transferir el licor del tanque de disolución (lejía verde) al departamento de caustificación.

El salino o fundido se descarga al disolvedor a través de uno o más picos de colada, llamados también piqueras. Estos consisten fundamentalmente en un canalón o teja refrigerado por agua, con objeto de evitar el excesivo calentamiento del metal del canal. El agua de refrigeración debe ser tratada convenientemente para que no sea corrosiva.

La frecuencia de reposición de los picos de colada puede variar desde 4 a 24 meses.

Las fábricas con una carga de menos de 1 Mkg por día suelen disponer de un solo tanque de disolución circular. En unidades mayores BW utiliza un tanque oval con los extremos semicirculares y picos de colada en la parte trasera, mientras que CE utiliza dos tanques circulares y tiene dos equipos de picos de colada, uno en cada lado de la caldera.

La corrosión de los tanques de disolución puede hacerse importante, particularmente cuando existen concentraciones significantes de cloruros y sulfuros. El suelo puede ser de acero dulce, acero inoxidable, cemento y ladrillos. Las paredes pueden ser de acero dulce, acero inoxidable y ladrillo y gunita. En algunas ocasiones se utiliza una construcción mixta de acero dulce e inoxidable, con este último en contacto con la fase vapor y las interfases. Las expectativas de vida de los recubrimientos del disolvedor varían entre 10 y 20 años.

Es muy importante que en el disolvedor haya una buena agitación para evitar concentraciones puntuales excesivas. Existen siempre agitadores, que pueden ser de eje horizontal situados en un lateral del disolvedor, y, algunas veces, agitadores de eje vertical montados en el techo del disolvedor.

El salino sale del horno a unos 850 °C. La corriente que sale es muy cohesiva y tiende a fluir en tarugos, especialmente a sulfideces por debajo de 27%.

El disolvedor y su equipo complementario sirve para recibir y disolver la corriente de fundido o salino en fusión que sale de los picos de colada. Es necesario siempre dispersar en pequeños elementos la corriente de fundido antes de que toque la superficie de licor del tanque. Esta ruptura o dispersión se lleva a cabo ya sea en una etapa con vapor, o en dos etapas, una de vapor y otra con lejías verdes.

La fragmentación de la corriente de fundido antes de tocar la superficie del licor en el tanque evita graves explosiones, debidas a la

reacción entre el fundido caliente y el licor verde en el cual se ha de disolver. En efecto, hay una serie continua de pequeñas explosiones en el punto de contacto del fundido en fusión y el licor verde recirculado. Por tanto, se deben tener las bombas de recirculación en funcionamiento constante y asegurar que los picos de colada se mantienen limpios y alineados con la descarga de pulverización (rompedores), de forma que esté asegurado el choque del caudal de fundido y la corriente de lejía. En este sentido, es interesante colocar bombas de circulación de repuesto.

Otra precaución importante que hay que observar, si se quieren evitar explosiones, es mantener el tanque adecuadamente ventilado y tener un volumen conveniente de seguridad en el espacio de aire entre el techo del tanque y el nivel del licor, para que actúe como almohada de seguridad ante una explosión. Así, el nivel normal de operación del disolvedor es un 50% de la altura total.

La lejía de llenado o de aportación proviene del departamento de caustificación (lejía débil) y es bombeada al tanque de disolución a través de una válvula de control. Con objeto de asegurar una operación uniforme en la caustificación, se requiere un adecuado control de la concentración o densidad de la lejía verde. Existen diversos sistemas de control de la concentración de las lejías verdes. El más avanzado consiste en un tubo doble que introduce aire a presión. Estos sistemas regulan a su vez la entrada de lejías débiles de dilución para mantener un nivel constante.

El campo de variación de la concentración está entre 109 y 120 g/l como álcali total valorable expresado como Na_2O , con un peso específico de 1,128 a 1,203 g/cm³. La tasa de reducción oscila entre 85 y 99%.

1.4.6. Recuperación del calor del gas de combustión

Los gases de salida dejan la zona de combustión a una temperatura de 980 a 1.090 °C y son enfriados a 90-150 °C, por radiación hacia los tubos de las paredes, en un tiempo de cuatro a cinco segundos que son los necesarios para llegar a la parte superior del horno.

En la figura 1.17 se puede observar un esquema simplificado de los flujos de agua/vapor y del gas de combustión en una caldera de recuperación.

La nariz o pantalla deflectora (bull nose) desvía los gases de salida (760 a 930 °C) hacia la pared frontal, que rebotando hacia atrás se dirigen perpendicularmente hacia la sección de recuperación de calor, con el fin de obtener la mejor transferencia. La nariz también protege los elementos del recalentador, impidiendo que le llegue la radiación directa del lecho de combustión.

Los tubos de la pantalla son de 75 mm, con un espaciado lateral de 60 cm y 150 mm de separación de fondo. Las pantallas de tubos enfriados por agua sirven para bajar la temperatura de los gases por debajo del punto de solidificación de las cenizas que son arrastradas. De este modo se evita el ensuciamiento de los recalentadores, puesto que el

material que se arrastra está en un estado sólido.

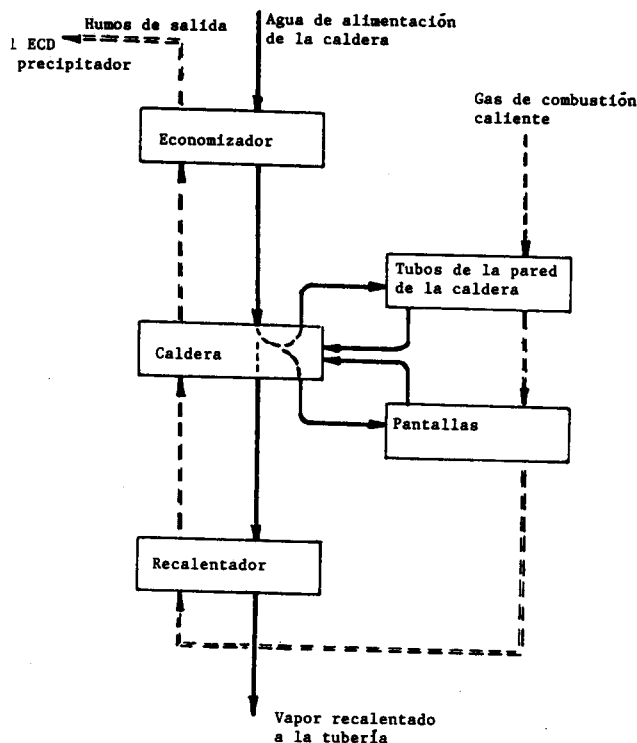


FIGURA 1.17. Esquema simplificado de los flujos de agua/vapor y del gas de combustión en una caldera de recuperación (1).

La función primaria del recalentador es elevar la temperatura del vapor procedente de la caldera. Los recalentadores completan el enfriamiento del gas de salida, impidiendo el ensuciamiento de la caldera propiamente dicha. Los recalentadores modernos consisten en paneles de tubos tangentes de 50 mm. El sistema tangente impide que las cenizas se acumulen alrededor del tubo y hace su limpieza más fácil. Los paneles están suspendidos con un espaciado lateral de 30 a 35 cm.

La sección de generación está constituida por un depósito superior o calderín y otro inferior, ambos unidos mediante haces de tubos verticales (haz vaporizador), doblados de tal modo que las uniones con los depósitos formen la prolongación de sus radios. Normalmente no hay deflectores en la sección de generación y los gases la atraviesan directamente a una velocidad de 6 a 9 m/s. La temperatura es reducida por absorción convectiva.

El propósito del economizador es servir como sumidero de calor con objeto de mejorar la eficiencia térmica global de la unidad de recuperación como generador de vapor. Ello se consigue calentando el agua de alimentación. Los gases entran en el economizador a unos 400 °C. La temperatura de descarga es de unos 315 °C, en una disposición convencional en la que los gases se dirigen a un evaporador de contacto directo. En el caso de calderas más modernas, en las que se ha eliminado la evaporación por contacto directo (calderas de "bajo olor"), los gases se dirigen directamente al precipitador electrostático y, en este caso, los gases deben ser enfriados en el economizador hasta 150-200 °C. Ello exige que los economizadores tengan unas dimensiones más grandes.

Así, la secuencia del paso de los humos desde su formación es:

1. Zona de combustión
2. Tubos de las paredes
3. Nariz (Deflector)
4. Pantallas de tubos
5. Recalentador
6. Generador de vapor (calderines y haz vaporizador)
7. Economizador
9. Evaporador de contacto directo (si existe)
10. Electrofiltro
11. Chimenea

1.4.6.1. Sopladores de hollín

El principio básico de los sopladores de hollín es utilizar chorros múltiples de vapor a presión para limpiar la superficie de los tubos. La variación de presión de soplado para diferentes calderas de recuperación está entre 10,5 y 24 kg/cm² efectivos. El consumo de vapor varía también mucho entre las fábricas, pudiendo oscilar entre 280 y 454 kg por tonelada. Otras fuentes indican un consumo de vapor que oscila entre el 1 y el 8% del vapor generado (14).

La figura 1.18. muestra el principio de operación de un soplador de hollín.

A pesar de los mejores esfuerzos para limpiar con los sopladores, a veces se producen deposiciones sobre las superficies de los tubos de la sección de generación de vapor a las que es necesario aplicar un lavado más a fondo. En este caso se tiene que proceder a un lavado con agua para restaurar una buena transferencia de calor y un flujo de gases adecuado.

La frecuencia de estos lavados depende del número de sopladores de hollín y está también determinada por el grado de sobrecarga de la caldera. Así, las calderas que trabajan a una carga correspondiente a la capacidad instalada, requieren un lavado bianual que corresponde a las dos paradas principales que se pueden hacer. En el extremo opuesto, unidades muy sobrecargadas se lavan cada 8 ó 10 semanas.

El incremento de deposiciones en los tubos de la unidad de recuperación aumenta la resistencia al flujo de los gases de combustión

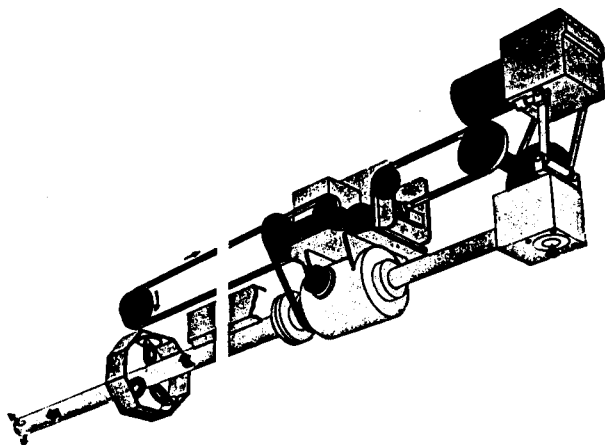


FIGURA 1.18. Principio de operación de un soplador de hollín (Tampella).

y se traduce en una mayor pérdida de carga. Si ésta no puede mantenerse dentro de unos límites adecuados mediante los sopladores de hollín, el flujo de gas. (y, en consecuencia, la capacidad de producción de la unidad) debe ser reducido.

Existe una técnica para mantener las superficies limpias, basada en el mantenimiento de una presión de sonido constante en un espacio cerrado, mediante la generación de infrasonidos -ondas de sonido con una baja frecuencia (aprox. 20 Hz) y longitud de onda larga (17-30 m). En términos sencillos, este equipo trabaja como un tubo de órgano y su fuente de energía es un soplador de aire. Los infrasonidos no son direccionales, sino que se extienden y penetran en todos los rincones de la caldera. Las ondas de sonido se difunden en todas las direcciones y el proceso es continuo. La energía utilizada es muy pequeña (14).

1.4.7. Sistema de generación de vapor

El agua de alimentación tratada, procedente del tanque desaireador, es bombeada mediante una bomba centrífuga de 5 ó 6 estadios a la entrada del cabezal del economizador. El mecanismo de control de alimentación se basa en tres elementos: nivel en el calderín o depósito de vapor, flujo de agua de alimentación y flujo de vapor.

El economizador tiene un cabezal inferior de entrada y un cabezal de salida superior, estando los dos conectados mediante un haz de tubos. Para impedir condensaciones de gas, así como corrosiones, muchos sistemas entran el agua a 145 °C o más, siendo el campo de variación entre 120 y 180 °C. En algún caso los intercambiadores pueden ser de doble paso, pero normalmente son de paso sencillo.

El agua caliente del economizador es recogida en su parte superior en un distribuidor y es dirigida al calderín de vapor. El calderín está equipado con ciclones separadores que impiden el arrastre de agua a los recalentadores. Una válvula de soplado continuo descarga alrededor del 2-3% del flujo de agua de alimentación para purgar los sólidos del sistema.

La generación de vapor propiamente dicha se produce en la sección de generación, que consiste en unos haces de tubos de unos 8,5 m de altura que conectan el calderín superior con el inferior. Un sistema adecuado de pantallas en el interior del calderín superior hace que el 30% de los tubos sean reservados para el flujo descendente del agua entrante más fría, y el 70% restante sea utilizado en flujo ascendente por el agua hirviendo en su punto de saturación. La circulación es por convección. El agua entrante proviene del economizador y el producto de salida (vapor) pasa al recalentador.

El tambor de lodos (mud drum) constituye el cabezal inferior de la sección de generación. El agua fluye desde este tambor mediante dos conductos verticales (downcomers) hacia los tubos de las paredes y a través de un conducto horizontal a los haces o pantallas de tubos.

Los dos conductos de bajada verticales, uno en cada extremo del tambor de lodos, alimentan el cabezal principal de alimentación de los tubos de las paredes, situado en la parte inferior de la caldera. Desde aquí, el agua se dirige a los tubos de las paredes, que tienen un flujo ascendente en los cuatro costados de la caldera. Los tubos de la pared frontal se doblan para formar el techo y después alimentan directamente el tambor o calderín superior. Las paredes de tubos posteriores forman la pantalla deflectora (bull nose) y sus tubos ascienden después hasta el tambor de vapor, entre los recalentadores y la sección de generación. Las dos paredes laterales disponen cada una de un cabezal colector que vierte directamente en el tambor superior de vapor. En la figura 1.19 se puede observar un esquema simplificado de la circulación en el haz vaporizador y calderines así como en las paredes de la caldera (15).

Vapor saturado deja el tambor superior de vapor a través de ciclones separadores y es dirigido al cabezal de alimentación del recalentador primario. El grado de recalentamiento requerido varía según las fábricas, pero la cantidad de gas de combustión que se enfría antes de la sección de generación es constante. Esto significa que el área de las pantallas de tubos varía inversamente con el área del recalentador y, de hecho, es determinado por esta magnitud.

En las calderas B&W el flujo de vapor es a equicorriente con los gases. Estos entran directamente detrás de las pantallas de tubos y salen cerca de la sección de generación. En las calderas CE el flujo es a contracorriente, entrando junto a la sección de generación y saliendo cerca de las pantallas de tubos.

En las calderas CE el recalentador tiene dos estadios, con un atemperador intermedio con objeto de tener un buen control de la temperatura. La caldera B&W tiene dos bancos de placas en el recalentador primario y uno en el secundario.

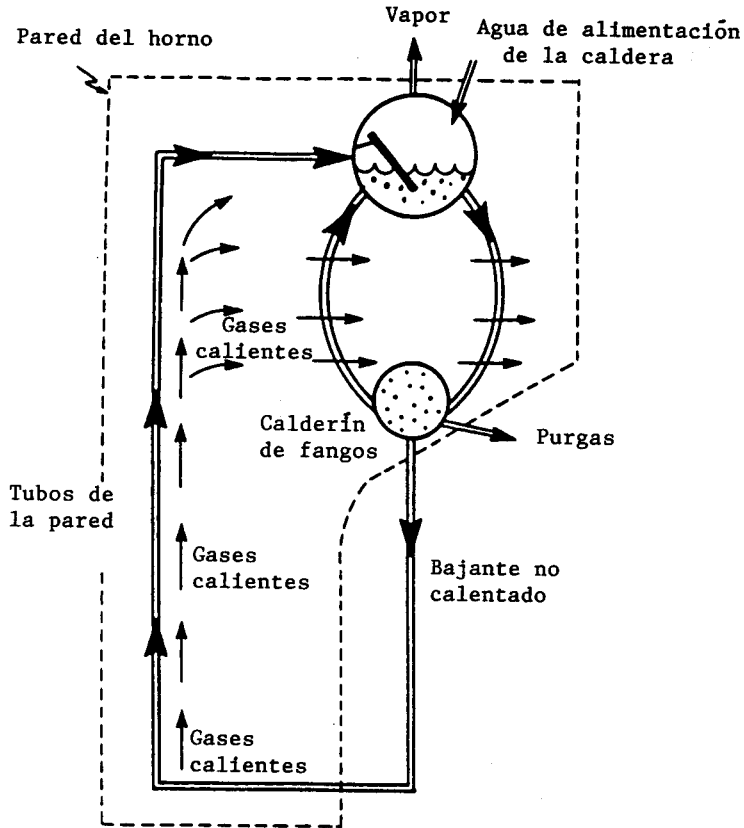


FIGURA 1.19. Esquema simplificado de la circulación en el haz vaporizador, calderines y paredes de la caldera (15).

Las temperaturas y presiones finales varían según las fábricas, siendo el campo de variación de 28 a 59,5 kg/cm² efectivos y de 315 a 490 °C.

Ultimamente algunas calderas se han realizado con un solo tambor. Para este sistema se reclaman varias ventajas: eliminación de pérdidas de agua, debido a que las juntas expandidas de los tubos se han eliminado, y posibilidad de puestas en marcha y paros más rápidos, ya que la plancha del tambor es más delgada debido a la eliminación de las perforaciones del haz generador. Tubos de bajada de gran diámetro aseguran un flujo positivo hacia el haz generador y paredes de la caldera.

El flujo de gas a través del haz generador es longitudinal, lo que permite disponer de unos pasos más limpios.

En la figura 1.20 se puede observar un diseño de caldera con un solo tambor y haz generador de paso de humos vertical (16).

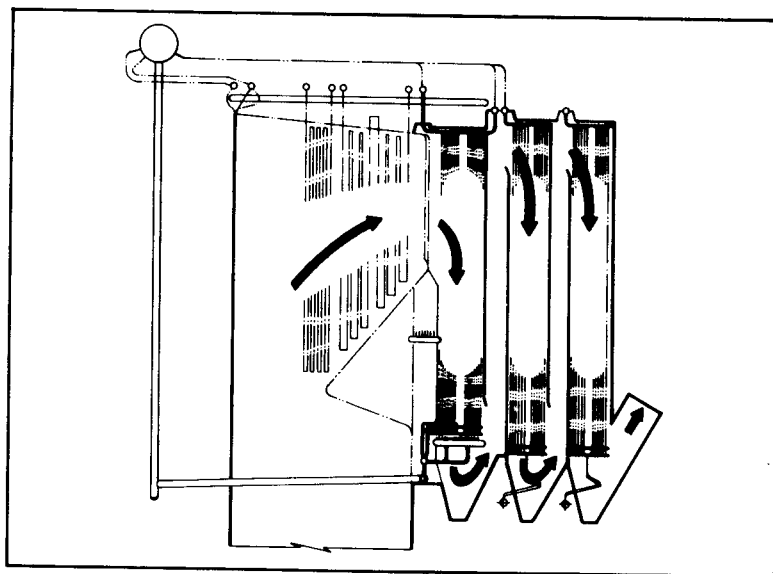


FIGURA 1.20. Diseño de una caldera con un solo tambor y haz generador de paso de humos vertical (16).

1.4.8. Precipitadores electrostáticos

A la salida de la caldera -el economizador en el caso de una caldera de bajo olor o el evaporador de contacto directo en una caldera convencional- los gases han sido enfriados a una temperatura que oscila entre 180 y 220 °C. No es conveniente forzar la recuperación de calor más lejos para que no se llegue al punto de rocío en el interior del precipitador. Normalmente, 30 °C por encima de este punto se considera un buen margen de seguridad.

Los gases o humos de salida arrastran una cierta cantidad de sulfato sódico, de 5,7 a 11,54 g/m³ en una caldera convencional y alrededor del doble en una caldera de bajo olor. Esto corresponde, respectivamente, a una pérdida de unos 90 a 180 o de 180 a 360 kg de sulfato sódico por tonelada de pasta. Así pues, la recuperación de esta materia se hace imperativa tanto desde el punto de vista económico como del de contaminación.

Si bien se ha utilizado diverso tipo de material (scrubbers, por ejemplo), actualmente y con muy pocas excepciones se utilizan los precipitadores electrostáticos, que se han mostrado como los aparatos más efectivos para la recuperación de las partículas sólidas de los humos de salida.

Como en todo, ha existido también una evolución de los precipitadores electrostáticos, pero todos ellos tienen, en general, tres componentes o partes en común.

1. Una carcasa con los correspondientes conductos de entrada y salida y un ventilador para dirigir y confinar el flujo de gases.
2. Un sistema de electrodos de alto voltaje capaces de ionizar la atmósfera o partículas que los rodean. Para ello es necesaria una fuente de corriente continua de alto voltaje.
3. Un sistema de electrodos conectados a tierra, todo ello completado por un mecanismo para la eliminación eficiente del material recogido.

El principio de un precipitador electrostático, que se puede ver en la figura 1.21, se basa (17) en la utilización de las fuerzas a las que están sometidos los cuerpos cargados eléctricamente, cuando éstos se encuentran sometidos entre dos electrodos alimentados con corriente continua de alto voltaje. El electrodo negativo o electrodo de emisión, tiene un bajo radio de curvatura y puede ser materializado por un hilo. El electrodo positivo o electrodo de captación tiene un gran radio de curvatura y puede ser materializado por un tubo o una lámina plana.

Una alta tensión crea un potente campo electrostático alrededor del electrodo de emisión. La intensidad de este campo es tal, que los electrones son proyectados a la atmósfera circundante y las partículas contenidas en el gas quedan cargadas negativamente y son atraídas por el electrodo positivo o electrodo de captación, sobre el cual se fijan. Puede pasar que algunas partículas sean cargadas positivamente y, en este caso, son atraídas por el electrodo de emisión.

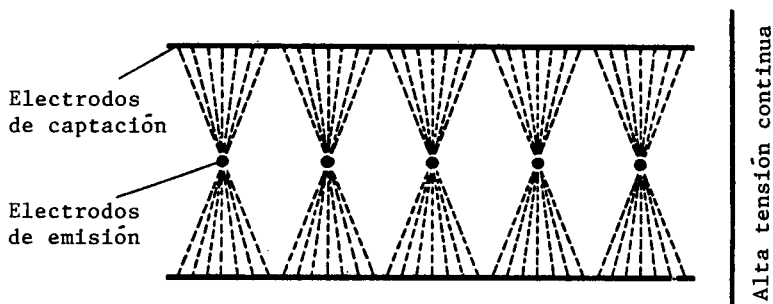


FIGURA 1.21. Principio de los precipitadores electrostáticos con electrodos de captación planos.

Las partículas pierden su carga sobre los electrodos y son separadas de la corriente gaseosa por agitación de los electrodos o lavado.

El voltaje o tensión elevada es producido por un aparato llamado rectificador. Este último está compuesto de un transformador elevador de tensión alimentado por la red a través de un transformador de regulación. La alta tensión alternativa recogida en el secundario del transformador elevador es rectificada con objeto de obtener una corriente continua que alimenta los electrodos del electrofiltro.

Un precipitador electrostático puede ser dimensionado según el poder separador que se requiera y la curva granulométrica de las partículas a separar.

De entre los diversos tipos de precipitadores electrostáticos que existen -separación de partículas secas, líquidas y líquidos y sólidos- la industria papelera utiliza los primeros. En la figura 1.22 se puede observar el esquema de un precipitador electrostático.

A continuación se describen algunas particularidades de los precipitadores electrostáticos.

Carcasa. El material que se utilizó al principio fueron baldosas. El material actual suele ser acero inoxidable. Pueden encontrarse combinaciones de acero inoxidable y acero dulce. En algún caso se ha utilizado aluminio. Las partes en contacto con el exterior suelen aislarse para así evitar condensaciones y corrosión.

Suministro de energía. Un filtro electrostático necesita una alimentación de corriente continua de alta tensión, que se obtiene a través de un transformador elevador de tensión y de un rectificador que transforma la corriente alterna en continua. Diversos tipos de transformador rectificador (TR) han sido utilizados; entre ellos sistemas mecánicos, tubos electrónicos de vacío y de selenio. Las nuevas unidades se fabrican con rectificadores de diodos de silicio (tiristores). Frecuentemente se combinan las unidades de transformación rectificación, instalándose de un modo compacto en una carcasa cerrada. Controles automáticos garantizan un funcionamiento adecuado, en función de los flujos de humos y concentración de polvo. Los conjuntos TR se montan en el techo de la carcasa del precipitador con objeto de acortar los cables. La estrategia de control actual consiste en modular la potencia en un control de retroalimentación a partir de la medida en continuo de la opacidad.

Disposición de los electrodos. Los electrodos de emisión están dispuestos verticalmente, con un espaciado lateral de 225 a 250 mm y de unos 250 mm en el sentido de marcha de los humos, y están suspendidos de aisladores dispuestos en compartimentos sellados. Los extremos inferiores de los electrodos de emisión no deben oscilar, ya que de otro modo se producirían cortocircuitos al establecer contacto con los electrodos de captación.

Existen dos métodos para evitar oscilaciones: a) en el sistema más antiguo se suspende un peso de cada uno de los filamentos; b) el otro sistema consiste en disponer en la parte inferior de un marco rígido al cual se sujetan los filamentos. Los filamentos pueden ser de dos tipos: lisos o de un tipo especial con puntas o espinas uniformemente espaciados, cuya misión es facilitar una descarga Corona uniforme.

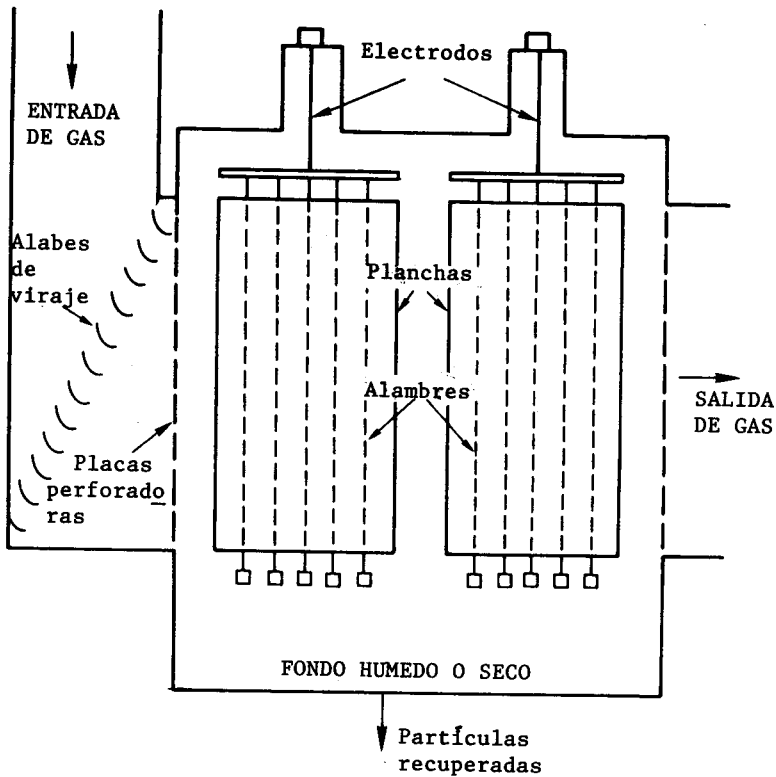


FIGURA 1.22. Precipitador electrostático (3).

Para evitar la acumulación de sulfato sódico, los filamentos deben ser sacudidos periódicamente, ya sea por métodos neumáticos o mecánicos.

Los electrodos de captación consisten en un conjunto de láminas metálicas, montadas paralelamente al flujo de los humos, situadas entre los filamentos de emisión. Estas placas están conectadas a tierra y pueden ser soportadas por la carcasa sin que importe su aislamiento.

Estas placas deben mantenerse sin arquearse o doblarse. Ello se consigue ya sea ondulándolas o adosándoles tiras que les comuniquen rigidez. Las partículas de sulfato sódico una vez cargadas son atraídas por las placas o electrodos de captación, debiendo ser separadas de los mismos por oscilación o sacudimiento.

Con objeto de eliminar el sulfato sódico, ambos electrodos, filamentos y placas, deben ser sometidos a un movimiento de oscilación o vibración. Existen diversos mecanismos para conseguir este fin: cilindro neumático montado en la parte superior y el martillo oscilante accionado mediante un eje. Recientemente se han introducido sistemas electromagnéticos.

Tanto la frecuencia como la intensidad de oscilación son regulables. Por otro lado, tanto en el caso de electrodos de captación como de emisión, la oscilación se hace de uno a uno, de modo no consecutivo, de tal modo que un electrodo no es oscilado hasta que ha captado la nube de polvo que resulta de la oscilación de la napa precedente.

Recogida del sulfato sódico. El polvo desprendido de los electrodos se elimina del fondo del precipitador. Se utilizan tanto sistemas húmedos como secos. Antes de 1970, los sistemas húmedos eran los más utilizados. En estos sistemas, lejía negra es circulada a través de una bandeja situada en la zona de recolección de polvos. Agitadores rotativos mezclan el polvo con las lejías negras que son transportadas nuevamente a la caldera de recuperación. Cuando se comenzaron a utilizar calderas de recuperación sin evaporadores de contacto directo, se vio que este sistema podía ser una fuente de contaminación al arrastrar los gases volátiles (TRS) contenidos en las lejías negras, y se empezaron a utilizar los sistemas secos. Las unidades de fondo seco tienen un fondo plano en el cual el material desprendido por los electrodos es recogido mediante una cadena con transportadores de arrastre. Desde aquí, la conducción al tanque de mezcla puede hacerse de diversos modos.

El sistema de conducción de polvo en seco todavía presenta problemas, por lo que no se ha impuesto totalmente.

Normalmente, a continuación del precipitador electrostático está situado un ventilador de tiro inducido, cuyas características ya se han comentado.

En los últimos años ha habido una tendencia al cambio de las dimensiones de los precipitadores, que han pasado a ser de cortos y anchos a largos y estrechos.

En la mayoría de los casos, el gas (humos de salida) del precipitador es adecuado para ser expulsado a la atmósfera. Existen algunos ejemplos de recolectores secundarios de polvos, tales como el scrubber MoDo, el Teller u otros, pero su número es pequeño.

El ventilador descarga el gas de salida a la chimenea, que está diseñada para expeler el gas a una altura entre 60 y 120 m por encima del nivel del suelo y a una velocidad de 3,5 a 6 m por segundo.

1.5. OPERACION DE LAS CALDERAS DE RECUPERACION

Los objetivos de la operación de una caldera de recuperación incluyen:

1. Mantener la continuidad de funcionamiento.
2. Mantener la velocidad de combustión de las lejías negras adecuada.
3. Mantener la producción de vapor deseada.
4. Adecuarse a las restricciones de emisiones a la atmósfera.

5. Optimizar la eficiencia térmica.

6. Optimizar la tasa de reducción.

La importancia relativa de estos objetivos es variable según las fábricas.

El mantenimiento de la continuidad del funcionamiento es fundamental, ya que, de lo contrario, los otros objetivos no se pueden cumplir. Tres elementos contribuyen a ello:

1. Estabilidad de combustión.
2. Evitar taponamientos en los pasajes de gas.
3. Evitar condiciones de funcionamiento peligrosas.

Es esencial una combustión estable sin apagones (blackouts) o apagones parciales. Una combustión inestable es siempre peligrosa, puesto que se pueden formar gases combustibles por pirólisis y mezclarse con aire, y su ignición retrasada puede dar lugar a mezclas de gases explosivos.

Además, el hecho de que se produzca una menor cantidad de calor en estas situaciones resulta en que las lejías que llegan al lecho son más húmedas. Esto aceleraría el proceso de apagones y resultaría en un rápido crecimiento del lecho, con el peligro de taponamientos en las entradas de aire y explosiones por mezcla del fundido con más humedad.

El taponamiento de los pasos de gas es uno de los principales factores que determinan la capacidad de operación de la unidad. La caldera está abierta a la atmósfera en las entradas de lejía y picos de colada y una ligera presión negativa (tiro) es mantenida en la cavidad del horno con el ventilador de tiro inducido, con objeto de mantener la combustión en el interior de la caldera. Así pues, la resistencia que se produce al flujo de gas en los elementos captadores de calor es muy importante. La operación de la caldera debe ser de tal modo que el tiro pueda ser mantenido de manera regular mediante los sopladores de hollín. Ello impone restricciones sobre la cantidad de material que se dirige hacia la parte superior, los niveles de temperatura en las zonas de recuperación de calor y los flujos de gas a través de la unidad.

La seguridad es otro importante factor en el caso de las calderas de recuperación, puesto que existe el peligro de explosiones de fundido-agua. Condiciones peligrosas deben ser evitadas. Entre ellas se incluyen las siguientes:

1. Utilización de lejías de bajo contenido en sólidos.
2. Picos de colada taponados o descargas excesivas de salino.
3. Condiciones puntuales de excesiva temperatura, tales como las causadas por la utilización de lanzas de aire.
4. Operación en condiciones que favorecen una corrosión acelerada

de los tubos de la caldera.

La función de recuperación química de la caldera se efectúa primariamente quemando la leña negra a la velocidad adecuada. Si la unidad de recuperación no es capaz de procesar los productos químicos a la misma velocidad a la que son utilizados en la leñadora, forzosamente llegará un momento en que se tendrá que reducir la producción de pasta.

Las calderas de recuperación se relacionan con los sistemas de producción de vapor y energía. La producción de vapor se mantiene a un nivel determinado y, normalmente, no se cambia para satisfacer demandas puntuales de vapor en la fábrica, que en todo caso, son satisfechas por otras calderas.

Limitaciones en las emisiones atmosféricas permisibles, suponen constricciones adicionales en la operación de las calderas de recuperación. Estas limitaciones o cantidades máximas permisibles se refieren a TRS, partículas sólidas y, en algunos casos, SO_2 . El control de los TRS requiere, normalmente, la combustión completa de los productos orgánicos. La emisión de partículas puede ser controlada a través de precipitadores electrostáticos eficientes y no presenta la misma gravedad que los TRS. El control del SO_2 es complejo y en ocasiones constituye un problema, especialmente cuando se opera con elevada sulfidez. Es muy importante que las emisiones de TRS se mantengan lo más bajas posibles. Ello ha llevado a introducir modificaciones en calderas antiguas que no cumplen las especificaciones cada vez más estrictas que se están imponiendo (18).

La optimización de la eficiencia térmica no es el principal objetivo en las calderas de recuperación. Ello supone un contraste con las calderas de potencia, en las que el combustible utilizado está directamente relacionado con los costos de vapor y energía. Esta relativa poca importancia sólo refleja el hecho de que las calderas de recuperación son un elemento importante en la transformación de los productos químicos del proceso, a la vez que generadores de vapor.

La optimización de la tasa de reducción no suele ser un objetivo de máxima prioridad a corto plazo. Dos son las razones de esta aserción:

1. El principal efecto de una baja tasa de reducción es un incremento de la carga de sulfato a través del ciclo de recuperación, y las consecuencias económicas y operacionales de una baja reducción son difíciles de cuantificar.
2. Se obtienen altas eficiencias de reducción sin una atención especial.

Cuando hay que dar prioridades en la operación de una caldera, hay que distinguir entre dos situaciones:

1. Los sólidos a quemar están por debajo de la capacidad de la caldera (sobredimensionamiento de la caldera).
2. Los sólidos a quemar están ajustados o superan la capacidad de la caldera (cuello de botella).

En el primer caso no hay problema. Puede ser necesario el uso de combustible auxiliar para obtener mayores temperaturas o más vapor. Criterios de estabilidad de operación son importantes, pero objetivos tales como la mejora de la eficiencia térmica y la eficiencia de la reducción lo son todavía más. En el segundo caso, el primer objetivo es la máxima combustión de sólidos asociada a una operación estable dentro de los límites de la emisión. La eficiencia térmica y de reducción tienen menor importancia en este caso.

Apagones (Blackouts). Uno de los problemas de operación asociados a la combustión de las lejías negras son los apagones. Se pueden definir como una marcada reducción en la velocidad de combustión, de tal modo, que se pierde la combustión autógena. Pueden darse localmente o en todo el horno. Una de sus manifestaciones es que el lecho combustible crece por encima de sus dimensiones normales y bloquea parcialmente la entrada de aire a través de las entradas primarias.

Las causas (2, 3) de los apagones pueden ser muy diversas:

1. No llegar suficiente aire al lecho (p.e., porque las entradas de aire primario están bloqueadas).
2. Agua o lejía diluida que alcanzan el lecho.
3. Generación insuficiente de gases por pirólisis (relacionado con un secado pobre que retrasa el comienzo de la pirólisis).
4. Insuficiente generación de calor en el área encima del lecho.
5. Temperaturas del lecho bajas.
6. Alto contenido en productos inorgánicos en los sólidos de las lejías negras.
7. Mecheros defectuosos.
8. Rebordes de fundido cerca de las salidas primarias de aire.
9. Insuficiente cantidad de aire que alcanza el lecho a causa de taponamientos en las entradas de aire primario.

Condiciones que conducen a la producción de un apagón son: bajos contenidos en sólidos en las lejías o lejías con bajo poder calorífico. Los problemas que provienen de una baja combustibilidad de las lejías se pueden superar incrementando la temperatura de la lejía o la del aire de combustión.

Un apagón es una situación potencialmente peligrosa, ya que los gases liberados por pirólisis en la zona del apagón se mezclan con el aire sin quemar inmediatamente. La ignición de estas mezclas puede dar lugar a explosiones que pueden perjudicar la unidad de recuperación.

Además, la rápida acumulación de residuo carbonoso y la bajada de

temperatura del lecho, pueden impedir el flujo del salino y producir la obstrucción de los picos de colada y las salidas de aire primario.

Si bien recientemente se pueden utilizar termopares para el control de las caldera, cámaras de control del lecho y el control continuo del monóxido de carbono y de los compuestos TRS de los humos son especialmente interesantes para predecir y advertir los apagones. Cuando se acercan las condiciones de un apagón se produce pirólisis sin que siga la combustión. Una caída brusca en la producción de vapor puede ser signo de que se va a producir un apagón.

La operación de las calderas de recuperación ha sido ampliamente descrita en diversas publicaciones (3,19).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Smook, G.A. *Handbook for Pulp & Paper Technologists*. Joint Textbook Committee of the Paper Industry. Tappi y CPPA (1987), 130-138.
- (2) Boughner, R.T. "Kraft Pulping in Canada: Recovery boiler and auxiliaries". *Pulp and Paper Canada*. Vol 86:6 (1987), 133-139.
- (3) Grace, T.M. "Chemical Recovery from concentrated Liquor". *Chemical Recovery in the alkaline Pulping Processes*. Ed. Gerald Hough. Tappi Press. (1985), 87-190.
- (4) Milanova, E. "Variables affecting the swelling of Kraft Black Liquor Solids". *JPPS*. Vol 14:4 (1988), J95-J101.
- (5) Cameron, J.H. "Vaporization from alkali carbonate melts with reference to the Kraft Recovery Furnace". *JPPS*. Vol 14:4 (1988), J76-J81.
- (6) Kowalsky, G. "Assessment of recovery boiler fouling at Crestbrook Forests Industries". *Pulp and Paper Canada*. Vol 89:3 (1988), T98-T102.
- (7) Isaak, P. et al. "Stickiness of Fireside Deposits in Kraft Recovery Units. Part II. The effects of Potassium and Surface Treatment". *JPPS*. Vol 13:5 (1987).
- (8) Ingevald, S., Bruno, F., Ekqvist, F. "A 40-year fight against corrosion in Kraft recovery boilers. A review". *Pulp and Paper Canada*. Vol 88:12 (1987), 250-265.
- (9) Hein, A.G. "Kraft recovery boiler: Conventional to low odor conversion". *Pulp and Paper Canada*. Vol 88:12 (1987), T475-T478.
- (10) MacCallum, C., Blackwell, B.R. "Critical review of kraft recovery boiler air systems". *Pulp and Paper Canada*. Vol 88:10 (1987), T377-T381.
- (11) MacCallum, C., Blackwell, B.R. "Improved air systems for modern kraft recovery boilers". *Pulp and Paper Canada*. Vol 88:10 (1987), T392-T395.
- (12) Rogers, H.G. "Firing of waste streams in recovery boilers". *Tappi*. December (1985), 44-48.
- (13) MacCallum, C., Blackwell, B.R. "Modern kraft recovery boiler liquor-spray systems". *Pulp and Paper Canada*. Vol 88:9 (1987), T304-T307.
- (14) Infrasonik AB. "Infrafone-the new approach to boiler cleaning". *Información técnica*.
- (15) Pereyra, E.J., Shah, B.A. Edwards L.L. "Circulation rates and tube burnout in natural circulation boilers". *TAPPI*. Febrero, (1989), 143-148.

- (16) Oscarson, B., Sandquist, Gotäverken Energy Systems Inc. **Swedish Pulp & Paper Mission to North America**. March 18-29, (1985), TP-1-85.
- (17) Svenska Fläkfabriken. "Precipitateurs electrostatiques". Brochure F 440/51 b.
- (18) Dawson L., Moore E. "Recovery boiler modification and operating targets to meet TRS emissions". **Pulp and Paper Canada**. Vol 89, 3 (1988) T84-T97.
- (19) López, J.A., Oliver F., Rodrigo F. **Manual de operadores de calderas de recuperación**. Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española. Madrid, (1983).

2. CAUSTIFICACION

2.1. INTRODUCCION

Uno de los factores que más influyen en la viabilidad económica del proceso de fabricación kraft es su capacidad de regeneración casi total de los agentes químicos de cocción.

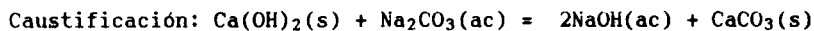
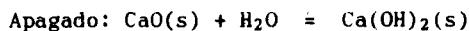
En el ciclo de regeneración química desempeña un importante papel la operación de caustificación, mediante la cual la lejía verde, obtenida por disolución del fundido del horno de recuperación (salino), se transforma en una lejía blanca con una concentración y calidad adecuadas para la cocción.

En la caustificación se define la concentración y temperatura de la lejía blanca. Estas variables son de extrema importancia en lo que respecta al desarrollo y economía de energía para otras etapas del proceso productivo, como la cocción, lavado de la pasta, evaporación de la lejía negra y su incineración en la caldera de recuperación. Alteraciones en la calidad de la lejía blanca producida pueden perturbar la evolución de las demás etapas del proceso.

Idealmente, el proceso de caustificación debería suministrar al digestor una lejía blanca uniforme con una cantidad mínima de productos inertes para la cocción, en suspensión o disueltos. El factor que más afecta a la introducción de productos inactivos solubles es la eficiencia de la reacción de caustificación, ya que determina la carga inerte (dead-load) de carbonato sódico en la lejía blanca. La conversión de carbonato sódico a hidróxido de sodio está limitada no sólo por los factores que afectan a la constante de equilibrio sino por las velocidades de las reacciones de apagado y caustificación, debido al limitado tiempo de reacción disponible en fábrica.

2.2. ASPECTOS FISICO-QUIMICOS DE LA CAUSTIFICACION

La caustificación de la lejía verde con cal procede en dos etapas (1-5):



La cal (CaO) es primero hidratada, con la evolución de calor ($\Delta H = -67 \text{ kJ/mol}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$), y el producto de la reacción, Ca(OH)_2 , reacciona con el carbonato de sodio, Na_2CO_3 , de la lejía verde para producir carbonato de calcio, CaCO_3 . Las dos reacciones son reversibles y heterogéneas, porque dos reactantes, CaO y Ca(OH)_2 , y un producto, CaCO_3 , están presentes como fases sólidas. Las reacciones son, asimismo,

consecutivas pero también concurrentes, es decir, la caustificación comienza tan pronto como ha ocurrido algo de apagado.

Debido a la naturaleza exotérmica de la hidratación, la velocidad de reacción se incrementa marcadamente con la temperatura, pero la conversión máxima lograda decrece con el incremento de temperatura. Si el alto calor producido por la reacción de hidratación no se disipa eficientemente, se puede alcanzar la temperatura de descomposición del hidróxido de calcio y la reacción de apagado se desplaza hacia la izquierda.

Puesto que tanto el carbonato de sodio como el hidróxido sódico son muy solubles, la reacción se desplaza a la derecha porque la solubilidad inicial del producto formado, CaCO_3 , es más baja que la del hidróxido de calcio. Sin embargo, conforme evoluciona la reacción de caustificación la concentración de hidróxido de sodio se va incrementando, la solubilidad del hidróxido de calcio se reduce entonces por el efecto de ión común y se hace menor que la del carbonato de calcio (la concentración de iones calcio necesaria para precipitar el hidróxido de calcio sería inferior a la correspondiente al carbonato cálcico). En consecuencia, la reacción alcanza un estado de equilibrio y la conversión completa del Na_2CO_3 a NaOH no puede lograrse, particularmente a altas concentraciones iniciales de carbonato de sodio, independientemente de la cantidad de cal utilizada para promover la reacción a la derecha.

La eficiencia de la caustificación disminuye cuando se incrementa la concentración de la lejía verde y la lejía blanca, ya que la reacción de equilibrio está desfavorablemente afectada por la disminución de la solubilidad del hidróxido de calcio a altas concentraciones de iones hidroxilo. Soluciones diluidas de Na_2CO_3 pueden ser caustificadas casi en su totalidad, mientras que a las concentraciones normales de una lejía blanca industrial, la máxima teórica es de 85-90 %.

La constante de equilibrio termodinámico de la reacción de caustificación se puede expresar como (1-4):

$$K = \frac{a^2_{\text{NaOH}}(ac) \times a_{\text{CaCO}_3}(s)}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3}(ac) \times a_{\text{Ca(OH)}_2}(s)}$$

donde a son las actividades de las cuatro especies y representan sus concentraciones efectivas.

La actividad de una sustancia está relacionada con su concentración molar, C , a través de la expresión:

$$a = f \times C$$

donde f es el coeficiente de actividad adimensional que tiene en consideración todas las posibles interacciones físicas y químicas en solución, y es igual a la unidad en soluciones infinitamente diluidas.

Suponiendo ionización completa del hidróxido y carbonato sódicos, dilución infinita y considerando que las actividades de los dos sólidos

en estado puro son iguales a la unidad, la constante de equilibrio se transforma en:

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Cuando se alcanza el equilibrio el hidróxido de calcio y el carbonato de calcio deben obedecer la ley del producto de solubilidad constante. Para solución diluida:

$$K_1 = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

y

$$K_2 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Por consiguiente,

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

A partir de las solubilidades del hidróxido y carbonato cálcicos en agua a la temperatura usual de caustificación (10^{-2} y 2×10^{-4} mol/l, respectivamente) se determinan los productos de solubilidad K_1 y K_2 (4×10^{-6} y 4×10^{-8} , respectivamente) y se puede estimar el valor de la constante de equilibrio K (del orden de 10^2).

El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio sigue la ecuación de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

donde ΔH es el calor de reacción a la temperatura absoluta T y R es la constante de los gases. La reacción de caustificación es solo ligeramente endotérmica ($\Delta H = 4$ kJ/mol) y, consecuentemente, a una concentración de cationes dada, la temperatura tiene un efecto poco significativo sobre el valor de la constante de equilibrio.

La influencia de la temperatura en las solubilidades de las dos fases sólidas es tal que la relación de los productos de solubilidad K_1 y K_2 es prácticamente constante.

La concentración total de cationes en la solución es la variable que tiene una influencia más pronunciada sobre la constante de equilibrio de la reacción de caustificación (determina la extensión máxima posible de la misma, la máxima conversión posible de carbonato). El grado de caustificación disminuye cuando se incrementa la concentración de la lejía.

La disminución de la constante de equilibrio con el incremento de la concentración total de cationes se ha expresado empíricamente como (1-

3):

$$\log K = 2,95 - 0,62 ([Na^+] + [K^+])^{0,5}$$

El posible efecto de iones inertes, tales como hidrosulfuro (HS⁻), sulfato (SO₄²⁻) y cloruro (Cl⁻), ha sido investigado por Lindbergh y Ulmgren (3). Ninguno de ellos ejerce una influencia apreciable, aunque los cationes (Na⁺ y K⁺) contribuyen a la concentración total.

El rendimiento del proceso de caustificación, expresado en porcentaje de conversión, se define como (4):

$$\% \text{ conversión} = \frac{\text{Equivalentes de NaOH en la solución final}}{\text{Equivalentes de Na}_2\text{CO}_3 \text{ en la solución inicial}} \times 100$$

El grado de conversión se relaciona con la constante de equilibrio. Para una solución ideal la relación se puede dar como:

$$\frac{1 - C}{C^2} = \frac{4M}{K}$$

en donde C es la fracción de conversión y M la molaridad de la solución inicial de carbonato de sodio. A medida que aumenta la concentración inicial del carbonato disminuye el porcentaje de conversión. Aunque son fundamentales, los conceptos de constante de equilibrio y concentración total de cationes no se usan generalmente en las plantas de caustificación. En las fábricas, una medida indirecta de la concentración total de cationes es proporcionada por el álcali total valorable, mientras que el rendimiento de la caustificación se expresa en términos de la causticidad, la eficiencia de la caustificación, la actividad o la conversión de carbonato. Estos términos se definen así:

$$\text{Causticidad} = \frac{\text{NaOH (1b)}}{\text{NaOH (1b)} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ (1b)}} \times 100$$

$$\text{Eficiencia de la caustificación} = \frac{\text{NaOH}_{(1b)} - \text{NaOH}_{(1v)}}{(\text{NaOH}_{(1b)} - \text{NaOH}_{(1v)}) + \text{Na}_2\text{CO}_3_{(1b)}} \times 100$$

$$\text{Actividad} = \frac{(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S})_{(1b)}}{(\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3)_{(1b)}} \times 100$$

$$\text{Conversión de carbonato} : \left(1 - \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3_{(1b)}}{\text{Na}_2\text{CO}_3_{(1v)}} \right) \times 100$$

donde (lb) y (lv) se refieren a las concentraciones en la lejía blanca y lejía verde, respectivamente.

La eficiencia de la caustificación es siempre numéricamente igual a la conversión de carbonato.

Los términos actividad, causticidad y eficiencia de la caustificación son, a veces, usados sinónimamente en la literatura; además, la definición Escandinava "grado de caustificación" es la misma que la "causticidad" usada en Norte América. Esto podría resultar en una mala operación en la planta de caustificación. Ni actividad ni causticidad dan una medida directa de la conversión, puesto que no tienen en cuenta el hidróxido de sodio presente en la lejía verde. El término eficiencia de la caustificación es el más adecuado para determinar la cantidad de conversión.

En la figura 2.1 se muestra la causticidad de equilibrio como una función del álcali total valorable (4,5). Para valores típicos de fábricas kraft la causticidad de equilibrio es de alrededor de 90% (valor máximo que puede lograrse con la reacción de caustificación bajo

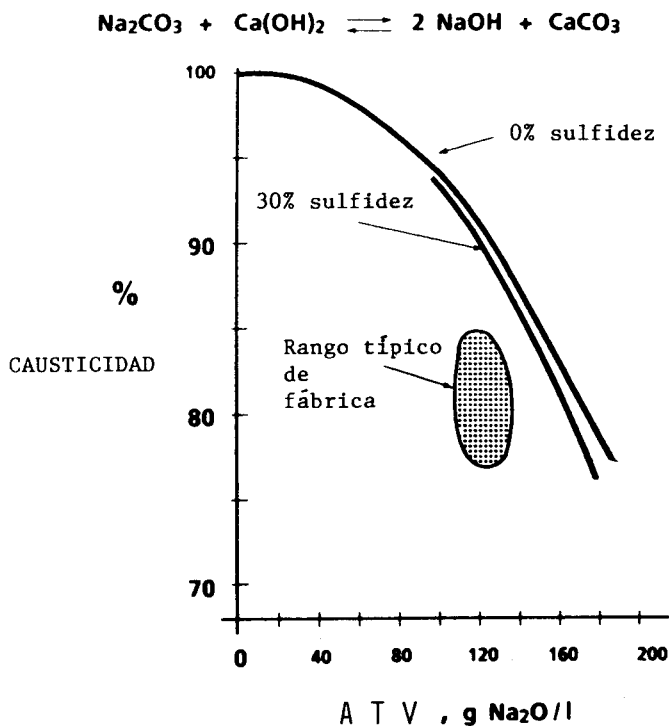
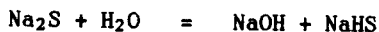


FIGURA 2.1. Causticidad de equilibrio como una función de la lejía verde y de la sulfidez (4, 6).

condiciones normales de fábrica). Sin embargo, en la mayoría de fábricas los valores normales se sitúan entre 78 y 82 %, porque las condiciones existentes no aseguran que la reacción proceda hasta el equilibrio.

Aunque los iones hidrosulfuro no tengan un efecto significativo sobre el valor de la constante de equilibrio, un incremento en la sulfidez proporciona una causticidad de equilibrio ligeramente más baja y una concentración de carbonato de sodio en la lejía blanca más alta, a una concentración de cationes constante. Esto es debido al hidróxido producido en la hidrólisis del sulfuro de sodio que reprime la conversión del carbonato de sodio:



Otra posible reacción en presencia del sulfuro de sodio sería su caustificación (4):



Sin embargo, debido a que el sulfuro de calcio tiene una solubilidad alrededor de seis veces superior a la del hidróxido de calcio, es improbable que la reacción progrese hacia la derecha, a no ser que la concentración de ión sulfuro sea muy elevada.

2.2.1. Mecanismos de apagado y caustificación

Si bien las estequiometrías y los equilibrios de estas dos reacciones son relativamente simples, sus mecanismos son más complejos porque dos de los reactantes, CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y uno de los productos, CaCO_3 , son fases sólidas.

Hasta la fecha han habido dos principales hipótesis sobre el mecanismo de la reacción de caustificación (6):

1. La reacción procede según un proceso de disolución/precipitación. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido entra en fase líquida de acuerdo a su solubilidad. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto reacciona con Na_2CO_3 disuelto para formar NaOH y CaCO_3 disueltos. El CaCO_3 precipita de la solución de acuerdo con su solubilidad.

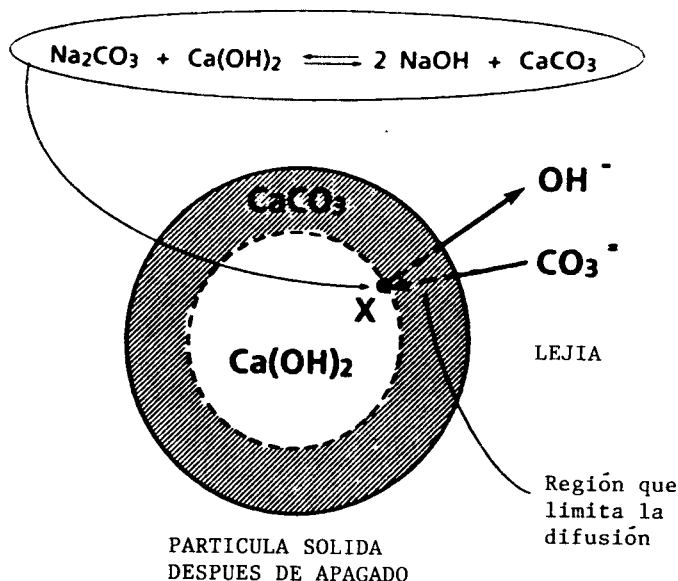
Este mecanismo no es consistente con las extremadamente bajas solubilidades del CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la lejía blanca.

2. Na_2CO_3 disuelto reacciona con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sólido en la interfase líquido-sólido, donde se forma CaCO_3 sólido y NaOH que deja la interfase disuelto en el líquido.

Esta segunda hipótesis, que implica reacción en la interfase líquido-sólido, es más lógica y, en la actualidad, está generalmente aceptada como el mecanismo correcto (1, 4, 7). Se muestra de una forma simplificada en las figuras 2.2 y 2.3 (6).

4.1

Durante la evolución del apagado y la caustificación tienen lugar



- Líquido en X tiene causticidad de equilibrio

FIGURA 2.2. Esquema simplificado del mecanismo de la reacción de caustificación (6).

varios cambios estructurales en los agregados de cal (pellets) y en los cristalitos primarios de óxido de calcio, fundamentalmente durante los primeros minutos con la reacción de hidratación. Los aglomerados comienzan a desarrollar grandes grietas, por las que se producen escapes de vapor, e inmediatamente se desintegran en pequeñas partículas que ofrecen nuevas superficies que pasan a reaccionar. Antes de la ruptura de los agregados de cal no hay signo evidente de disolución, que podría manifestarse por una reducción en su tamaño y, posiblemente, por una recristalización de hidróxido de calcio o carbonato cálcico desde la solución. Esto sugiere que la conversión de óxido de calcio a hidróxido y después a carbonato de calcio tiene lugar en la interfase líquido-sólido. La lejía penetra el agregado y, en primer lugar, se produce la hidratación del CaO para formar Ca(OH)₂ (reacción sólido-líquido con no disolución/precipitación). El Ca(OH)₂ va formando una capa de producto alrededor de los cristales de CaO, de forma que el frente de la reacción de hidratación se irá desplazando hacia el interior de cada partícula de CaO en el agregado (figura 2.3a). Simultáneamente, se iría formando, sobre la capa reciente de Ca(OH)₂, otra de CaCO₃ cuyo espesor crece conforme progresa la caustificación (figura 2.3b). Los iones CO₃²⁻ se difunden a través de la capa de producto (CaCO₃) hasta la interfase reactiva de las partículas, donde el Ca(OH)₂ está disponible, y los iones OH⁻ se difunden hacia el exterior (figura 2.2).

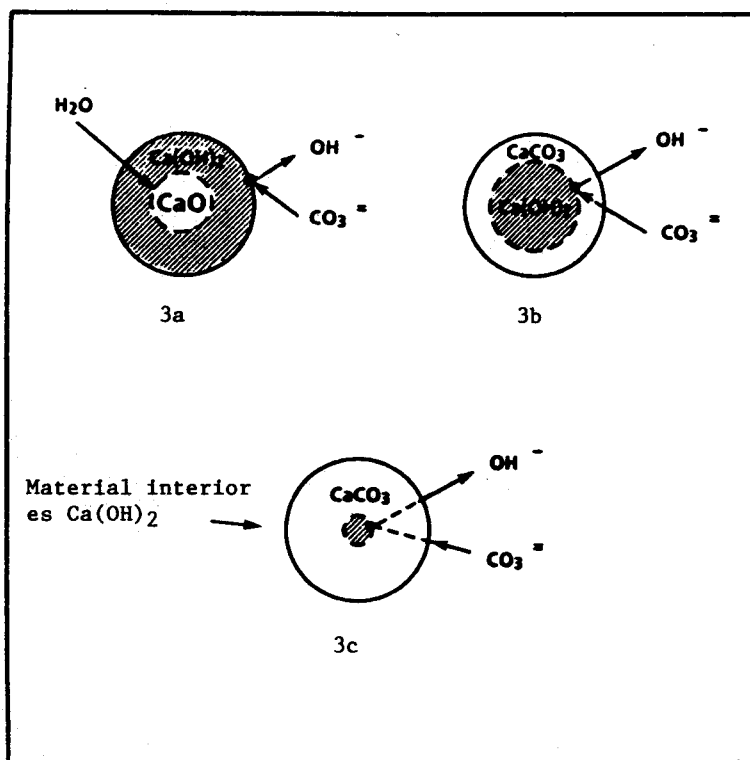


FIGURA 2.3. Incremento de la longitud de la trayectoria para la difusión durante la caustificación (6).

3a: Durante el apagado (trayectoria difusión corta)

3b: Justo después del apagado (trayectoria media)

3c: Mucho después del apagado (trayectoria larga)

La reacción de caustificación ocurre bajo condiciones de equilibrio localizadas para producir iones OH^- y CaCO_3 en la interfase reactiva. Con este modelo simplificado estarían presentes simultáneamente tres fases sólidas (CaO , Ca(OH)_2 y CaCO_3) dentro de una partícula.

Para que los iones OH^- se difundan hacia el exterior se requiere un gradiente de concentraciones, por lo que la causticidad de la lejía en el exterior de las partículas ha de ser menor que la causticidad de equilibrio.

Conforme progresa la reacción y el Ca(OH)_2 es reemplazado por CaCO_3 , la interfase reactiva se mueve hacia el interior, la distancia de difusión de los iones OH^- y CO_3^{2-} a través del material sólido se va

incrementando y el factor difusión se va haciendo progresivamente más significativo (figura 2.3c).

Las capas de producto en las partículas ofrecen una alta resistencia a la transferencia de materia de los iones OH^- y CO_3^{2-} . Estudios de laboratorio sobre la cinética de la caustificación muestran que la etapa que determina la velocidad global de la reacción de caustificación es la difusión interna de los iones carbonato hacia el centro del corazón no reaccionado y de los iones hidroxilo hacia el exterior de la fase sólida.

Con un mecanismo que comprende reacción en la interfase sólido-líquido (reacción heterogénea) el área superficial efectiva del sólido juega un importante papel. La porosidad de las fases sólidas debe ser elevada y las partículas lo más pequeñas posible. El tamaño de las partículas liberadas durante la reacción de hidratación exotérmica depende del tamaño original de las partículas de óxido de calcio en el agregado y de las condiciones que prevalecen durante el apagado, que deberían ser adecuadamente seleccionadas para conseguir una alta velocidad de caustificación.

El área superficial inicial de las partículas de cal juega un importante papel en el ciclo de caustificación (apagado, caustificación y sedimentación de los lodos de cal).

En la práctica convencional, la caustificación en continuo se realiza principalmente bajo condiciones de flujo a isocorriente, donde las lejías y las partículas fluyen juntas a través del sistema (ver figura 2.12).

Con esta situación, la velocidad global de la caustificación pronto llega a estar limitada por la difusión interna y progresivamente se va haciendo menor. Esto se muestra en la figura 2.4, en donde la fuerza impulsora para la difusión interna se ha tomado como la diferencia entre la causticidad de equilibrio (para la concentración de álcali total valorable en la lejía) y la causticidad actual de la lejía que deja un recipiente específico (6).

La cantidad de cal sin reaccionar en las partículas, y su accesibilidad, disminuyen con el tiempo, se incrementa la distancia para la difusión interna y, consecuentemente, la fuerza impulsora para la transferencia de los iones OH^- y CO_3^{2-} también disminuye con el tiempo. Esto explica por qué no se alcanza fácilmente la causticidad de equilibrio en la práctica industrial. La difusión a través de las partículas limita la causticidad conseguida a alrededor del 80%, bien por debajo del valor de equilibrio ($\approx 90\%$).

Para superar la limitación impuesta por la difusión interna y obtener la causticidad de equilibrio se requieren largos tiempos de reacción (de 6 a 10 horas) y/o un exceso de cal, cuando se utilizan sistemas con flujo a isocorriente.

La mayoría de las fábricas tienen tiempos de caustificación de 1,5 horas, algunas de 3 a 4 h. La aplicación de un exceso de cal ha sido restringida por los problemas que ocasiona durante la sedimentación,

lavado y filtrado de los lodos de cal y la capacidad marginal del horno de cal en muchas fábricas.

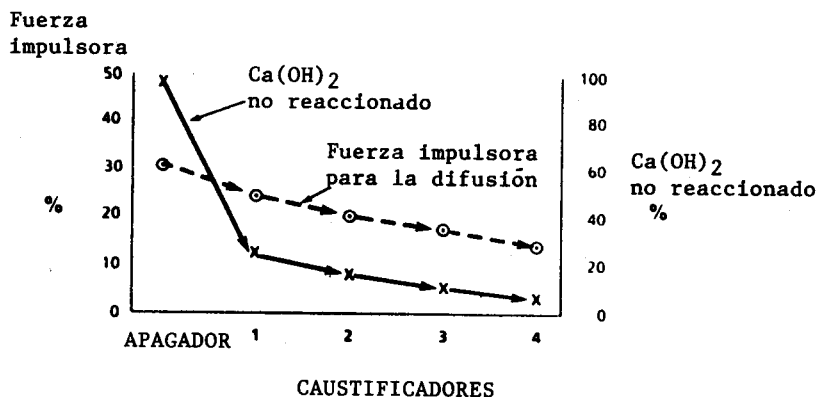


FIGURA 2.4. Evolución de la cal sin reaccionar y fuerza impulsora para la difusión con el flujo convencional a isocorriente (6).

A la vista del mecanismo propuesto para la reacción de caustificación es evidente que (6):

- Puesto que la caustificación es una reacción heterogénea que está controlada por la difusión de los iones hidroxilo y carbonato a través de la fase sólida, el tiempo de retención de las partículas sólidas en el sistema de caustificación es mucho más importante que el de la fase líquida. Incrementando el tiempo de residencia de los sólidos en los caustificadores se lograría una mayor aproximación al equilibrio.
- La velocidad global de reacción podría, posiblemente, incrementarse conduciendo la caustificación bajo condiciones de flujo a contracorriente. Donde la fuerza impulsora para la difusión fuese baja, la accesibilidad del Ca(OH)_2 sería alta y viceversa. Sin embargo, un sistema de flujo a contracorriente total no es práctico, puesto que sería necesario un dispositivo para separar las fases sólida y líquida entre cada caustificador. Además, en un sistema a contracorriente completo sería difícil lograr la causticidad de equilibrio, incluso con fuerzas impulsoras elevadas, porque la velocidad de la reacción de caustificación disminuye significativamente cuando la cal está en contacto con una lejía que tiene una elevada causticidad.

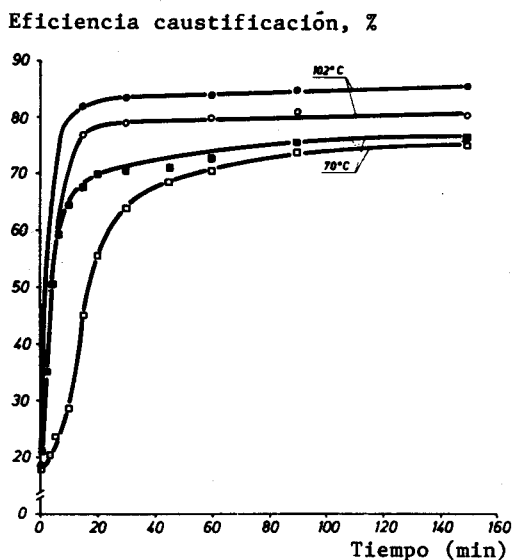


FIGURA 2.5. Velocidad de la reacción de caustificación (8). Los símbolos en negro corresponden a un tipo de cal más porosa (más reactiva).

Blackwell (6) considera tres modificaciones del proceso, que pueden ser puestos en práctica, para paliar el inconveniente ocasionado por la limitación de la difusión e incrementar la causticidad de la lejía blanca:

- Reciclado de los lodos de cal,
- flujo a contracorriente parcial,
- caustificación en dos etapas.

En el artículo referenciado se discuten los cambios mencionados.

2.3. VARIABLES DEL PROCESO

2.3.1. Temperatura de la lejía

De todas las variables que afectan a la velocidad de caustificación la temperatura de la lejía es una de las más importantes (1, 8-9).

La figura 2.5 muestra la velocidad de la reacción de caustificación a 70 °C y 102 °C, para dos tipos de cal que difieren en su estructura porosa (reactividad). Una mayor temperatura incrementa la velocidad global de caustificación, si bien y como ya se ha indicado, su influencia sobre la eficiencia de la caustificación de equilibrio es menos significativa.

La primera parte de la curva representa la reacción de apagado mientras que la segunda muestra puramente la reacción de caustificación. Es evidente que la reacción de apagado, que es heterogénea, está gobernada por la temperatura y la estructura de la cal. Con cal más porosa y altas temperaturas se obtienen las mayores velocidades de reacción. La influencia del tipo de cal es particularmente más significativa a temperaturas más bajas.

En la práctica, la temperatura podrá variar entre 70 °C (por debajo de la cual la reacción prácticamente no se produce) y 102 °C (con valores superiores la lejía puede entrar en ebullición violenta). Es imperativo mantener la temperatura en el apagador ligeramente por debajo de la temperatura de ebullición, para asegurar altas velocidades de apagado y caustificación y hacer un uso óptimo de la cal disponible.

Se cree que la temperatura influye indirectamente sobre la velocidad de caustificación a través de la reacción de apagado, cuya velocidad se eleva marcadamente con la temperatura de la lejía verde. Puesto que la cal se ha de hidratar antes de que pueda reaccionar con el carbonato de sodio, una rápida producción de hidróxido de calcio (a través de la reacción de apagado) dará como resultado una mayor velocidad de caustificación.

El efecto de la temperatura en el apagador sobre las propiedades de sedimentación de los lodos de cal no es clara. Una temperatura elevada parece ofrecer la mejor combinación en cuanto a velocidad de sedimentación y claridad de la lejía blanca (1).

La temperatura se puede mantener en el nivel deseado en el sistema controlando la temperatura de la lejía verde y manteniendo el flujo de lejía y cal en la proporción requerida en todo momento.

2.3.2. Calidad y dosis de cal

La influencia de la dosis de cal y su calidad sobre la eficiencia de la caustificación de equilibrio, velocidad de reacción y propiedades de sedimentación, filtración y drenaje de los lodos de cal, ha sido tratada por diversos investigadores (1, 2, 7-11).

Rydin et al. (8) manifiestan que si la composición de la lejía verde se mantiene constante y la temperatura entre 70 °C y 120 °C, la eficiencia de la caustificación de equilibrio (conversión máxima) depende casi exclusivamente de la carga de cal adicionada a la lejía verde (relación molar $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$). Una adición estequiométrica resulta satisfactoria para lograr el nivel máximo de eficiencia (figura 2.6). Si se excede esta relación la eficiencia permanece casi constante a un valor ligeramente superior a 80%. Ni la temperatura ni el tipo de cal utilizada inciden significativamente sobre esta respuesta.

Se ha indicado que diferentes calidades de cal exhiben claras diferencias en las velocidades de apagado; estas diferencias se amplían si la temperatura inicial de la lejía verde es menor y se reduce a temperaturas superiores (7).

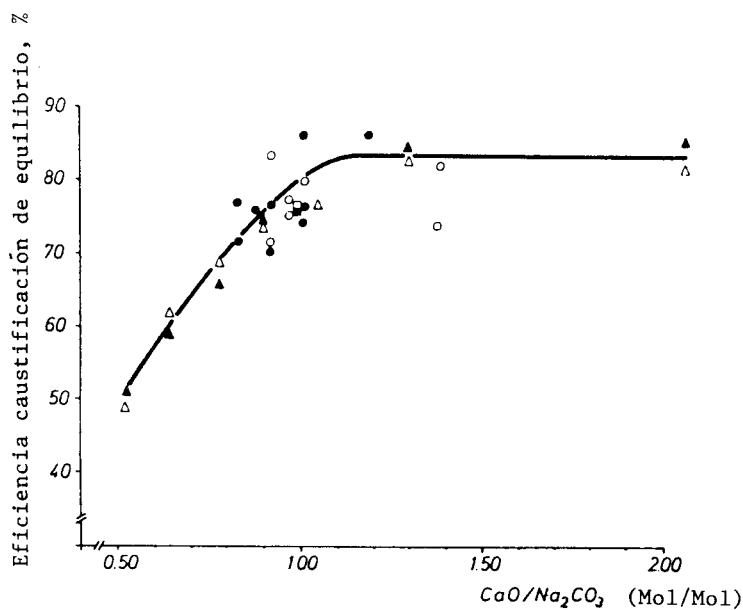


FIGURA 2.6. Eficiencia de la caustificación de equilibrio versus la carga de CaO en la leja verde (8).

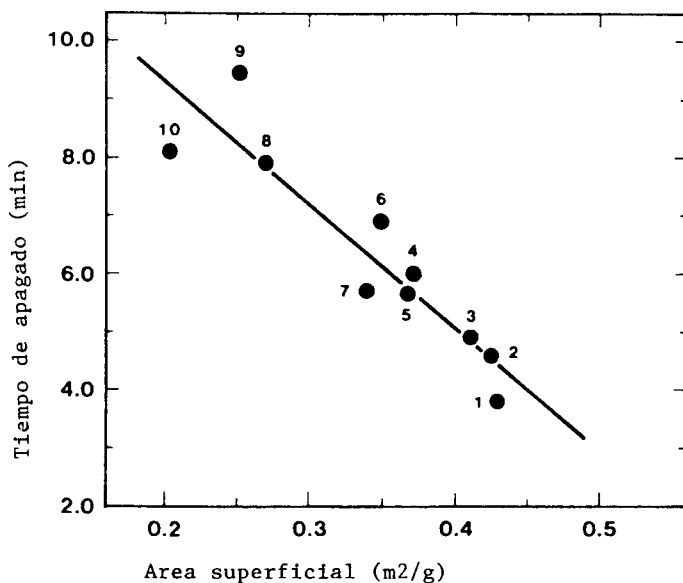
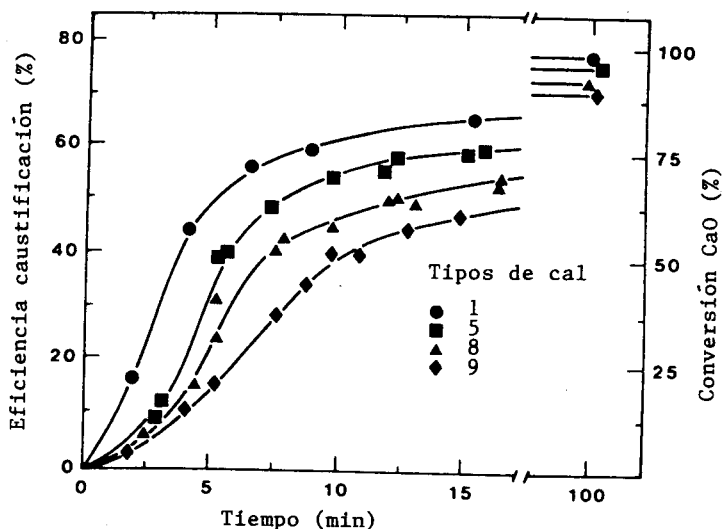


FIGURA 2.7. Variación del tiempo de apagado con el área superficial de la cal. La porosidad de la cal disminuye con el orden creciente de los números (7).

La relación entre la velocidad (tiempo) de apagado y el área superficial de las partículas de cal se presenta en la figura 2.7 (7). El tiempo de apagado está linealmente relacionado con el área superficial. Los números sobre los puntos en la figura indican diferentes calidades de cal industriales cuya porosidad (reactividad) disminuye con el orden creciente de los números.

La cinética de la conversión del carbonato de sodio se muestra en la figura 2.8 (7). La cal que muestra la mayor velocidad de apagado tiene también la mayor velocidad de caustificación. La conversión para un tiempo de reacción dado depende del área superficial de la cal. En fábrica, el papel de las propiedades físicas de la cal es más importante cuando el tiempo de reacción disponible en el apagador y en los clarificadores es más corto.



- 2.8. Curvas cinéticas para la conversión del carbonato de sodio para distintas calidades de cal (%). La porosidad disminuye con el orden creciente de los números.

El efecto combinado de la calidad y la dosis de cal sobre la velocidad de sedimentación de los lodos se pone de manifiesto en la figura 2.9 (7). Un exceso de cal afectará adversamente las propiedades de sedimentación de los lodos y la clarificación de la lejía blanca (7, 8, 10, 11). Campbell (11) manifiesta que esto es, posiblemente, debido a la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendido en la lejía blanca con el lodo de cal.

La cal que tiene las velocidades de apagado y caustificación mayores

(cal más reactiva) produce, a todas las dosis, lodos de carbonato que sedimentan más lentamente, y viceversa, a pesar de la mayor cantidad de Ca(OH)_2 libre presente en los lodos derivados de la cal menos reactiva.

A dosis de cal inferiores a la relación estequiométrica se requiere siempre una carga mayor de la cal menos reactiva para lograr la misma eficiencia de la caustificación que con la cal más reactiva. Para ambos tipos de cal, la proporción de hidróxido de calcio no consumido presente en los lodos se incrementará con la dosis de cal.

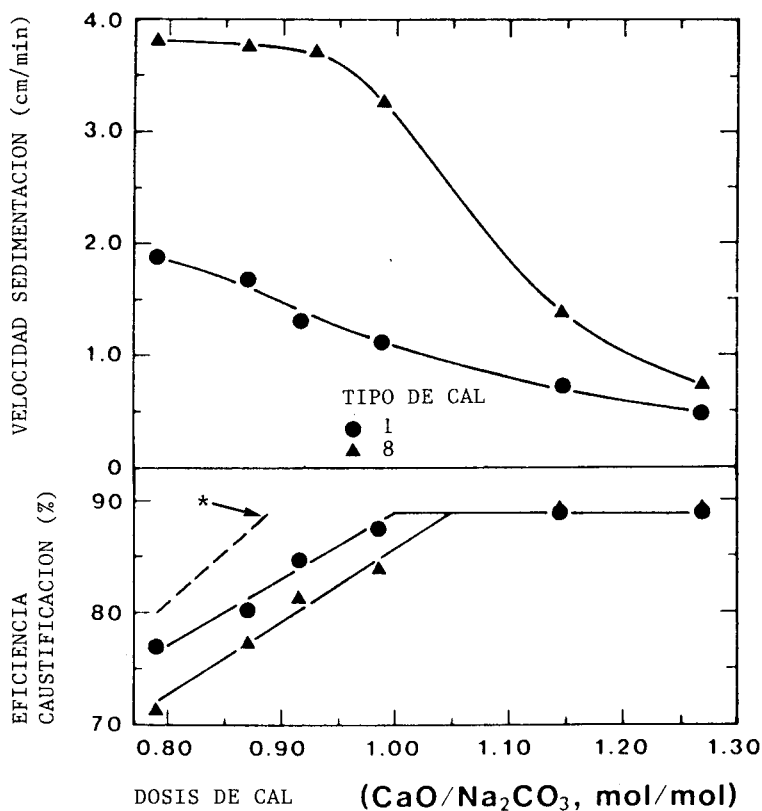


FIGURA 2.9. Efecto combinado de la calidad y dosis de cal sobre la velocidad de sedimentación de los lodos de cal y la eficiencia de la caustificación.

- 1 : Cal más reactiva
- 2 : Cal menos reactiva
- * : no exceso de cal (teórica).

La velocidad de sedimentación de los lodos no depende sólo de la causticidad de la lejía blanca sino que está muy influenciada por el tamaño de las partículas iniciales de óxido de calcio. Kinzner (12) observó que el tamaño de las partículas de cal (calcined limestones) se transmite a las partículas de carbonato de calcio en los lodos a través de las reacciones de apagado y caustificación.

Las propiedades de filtración y drenaje de los lodos de cal están, asimismo, fuertemente influenciadas por el tipo de cal (figura 2.10) (8). La cal más porosa proporciona un lodo con una permeabilidad baja y casi totalmente independiente de la relación $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Con la cal menos porosa se produce una mejora radical en la permeabilidad cuando la relación se aproxima a la unidad. Cuanto mayor es la velocidad de la reacción de caustificación, menor es el tamaño de las partículas de los lodos y menor la permeabilidad.

Si la cal no está completamente calcinada, la porosidad puede no estar plenamente desarrollada, por lo que la reacción con el carbonato de sodio es incompleta. Este tipo de cal produce más lodos para la misma conversión y el lodo resultante tiene una mayor viscosidad y es más difícil de bombear.

Por otra parte, se ha demostrado que la calcinación a temperaturas superiores a $1.100\text{ }^\circ\text{C}$ (overburning) disminuye la porosidad de las partículas de cal (2). En consecuencia, la reacción de caustificación procede muy lentamente y puede producir un lodo de cal que sedimente lentamente y es difícil de lavar.

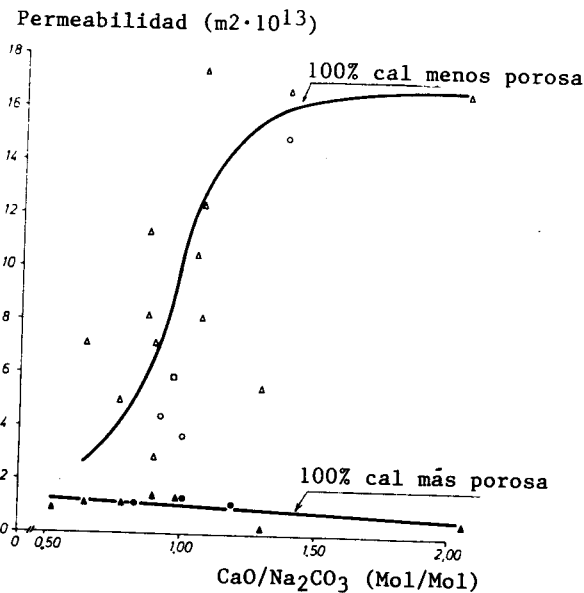


FIGURA 2.10. Permeabilidad de los lodos de cal en función de la dosis y tipo de cal (8).

Se obtiene un lodo de cal que sedimente rápidamente y que presente buenas propiedades de filtrado si la calcinación de los lodos de cal se controla con respecto a la temperatura de calcinación, tiempo de retención en la zona de calcinación, CO₂ residual y pureza en la cal obtenida (4).

La utilización de un exceso de cal (overliming) puede ocasionar diversos problemas en el área de caustificación. A continuación se indican algunos de los posibles efectos (10):

- Hervidas en el apagador: Más probable con la cal recalcinada (reburned) que con la cal fresca, ya que puede entrar en el apagador a temperaturas de 400 °C.
- Arrastre de partículas en la lejía blanca: En presencia de hidróxido de calcio que no ha reaccionado, los lodos sedimentan más lentamente y se produce un arrastre de lodo con la lejía blanca clarificada y de hidróxido de sodio en los lodos. Si el arrastre es elevado se acentúan los problemas de incrustaciones en el digestor y evaporadores. En el blanqueo se puede producir una mayor demanda de cloro e incluso la pasta puede ser gris. Los problemas de arrastre son más serios en fábricas de pasta blanqueada.
- Producción de lodos de baja densidad: En presencia de hidróxido de calcio residual los lodos producidos son de menor densidad. Por consiguiente, se debe eliminar un mayor volumen de lodos del clarificador, lo que hace preciso un bombeo más importante. Esto, a su vez, causará una mayor cantidad de lejía blanca en el lavador de lodos y más hidróxido de calcio en los lodos. Aparecen entonces los siguientes problemas:
 - La concentración de compuestos de sodio en la lejía débil (weak wash) aumenta;
 - La mala sedimentación en el lavador de lodos produce arrastres en la lejía débil, lo que a su vez causa una alta concentración de partículas en el disolvedor y en la lejía verde no clarificada;
 - El hidróxido cálcico en los lodos puede causar problemas en el filtro de lodos; en particular, los lodos pueden hacerse difíciles de lavar. Un lavado deficiente resulta en una alta concentración de sodio en los lodos. En este caso la calcinación resulta más difícil o, si los lodos no se reciclan, hay una mayor pérdida de productos químicos.

Una temperatura elevada en la operación de caustificación y una carga de cal bien controlada son prerequisites para una buena operación en la planta de caustificación. Otro factor de extrema importancia es la calidad de la cal (superficie específica de las partículas) que varía con el tiempo. El mantenimiento de una buena y uniforme calidad de la cal requiere (2):

- Un buen control del horno de cal, para que con un consumo mínimo

de combustible se obtenga cal de elevada reactividad y contenido de CaO.

- Utilizar cal de reposición de buena calidad y una adición controlada, para mantener la cantidad de impurezas en la cal bajo control.
- Una buena clarificación de la lejía verde.
- Un buen lavado de los lodos de cal.

Además, y particularmente en fábricas en donde con frecuencia tienden a producirse cambios bruscos en el tipo de cal, deben controlarse (10):

- Temperatura en el apagador. Si esta temperatura baja significativamente debe añadirse vapor para mantenerla. Idealmente, la temperatura en el apagador debe ser controlada automáticamente.
- La causticidad de la lejía blanca después del último caustificador. Si la causticidad se aproxima al valor de equilibrio, la sobrecarga (overliming) ocurrió 1-3 h antes. La medida de la causticidad de la lejía cuando se deja el apagador o el primer caustificador puede ser útil; sin embargo, esta medida puede ser engañosa cuando se cambia la cal, ya que, en este punto del proceso, del 60 al 80% de la reacción de caustificación se da en el caso de cales no activas, mientras que en el caso de las activas la reacción se ha completado en un 70+90%. La medida de la causticidad de la lejía blanca que deja el apagador da una buena indicación de la sobrecarga (overliming), mientras el tipo de cal alimentada permanezca constante.
- Densidad de los lodos/velocidad de sedimentación. La sobrecarga produce lodos de gran volumen y baja velocidad de sedimentación. Puede llevarse a cabo un simple test de velocidad de sedimentación. Controlando la causticidad y la velocidad de sedimentación de los lodos se puede establecer si ha habido sobrecarga.

Para determinar la calidad de la cal o la marcha de la operación de caustificación se pueden realizar diversos ensayos:

- Índice de cal viva activa o útil (13,14) (Available lime index), Norma Canadiense Standard Method J. 5 agosto 1.951.
- Test de actividad o apagado.
- Carbonato residual (15).
- Poder de caustificación.

Este último da una indicación verdadera de cómo reacciona la cal con la lejía verde.

Un test adicional puesto a punto por el Centro de Investigación de Domtar determina la cantidad de óxido de calcio que reacciona con el carbonato sódico en una lejía verde (11).

Este ensayo se basa en el efecto de una adición estequiométrica del 80% de la cal necesaria a una lejía verde a 85 °C. La mezcla es agitada a 95 °C una hora. La cantidad de óxido de cal que reacciona se calcula a partir del resultado de las valoraciones de las lejías verde y blanca. Esta cantidad se llama cal reactiva. Parece que de este modo se tiene una medida real del comportamiento de la cal.

2.3.3. Relación cal-lejía

En muchas fábricas la cal se apaga con el volumen total de lejía verde que se bombea al apagador. Sin embargo, el apagado se puede realizar a una alta relación cal-lejía, dividiendo el flujo de la lejía verde entre el apagador y el clarificador o entre el apagador y el primer caustificador. En la mayoría de las plantas que utilizan esta práctica sólo una pequeña fracción (10-20%) de la lejía es continuamente desviada del apagador.

Se han manifestado opiniones contradictorias acerca del efecto de la relación cal-lejía sobre las velocidades de reacción y las propiedades de los lodos de cal.

Parece factible suponer que cuando un incremento en la relación cal-lejía conduce a una temperatura de apagado superior a la normal, aumentarán las velocidades de apagado y caustificación. Si la concentración deseada de álcali activo en la lejía blanca no se cambia, esta práctica podría resultar en un consumo más bajo de cal. Si la proporción de lejía verde enviada al clarificador es relativamente baja (<30%), las propiedades de los lodos no parecen ser muy afectadas por este método de apagado (1).

Realmente, cuando aumenta la relación cal-lejía en el apagador, la relación molar $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ se incrementa en proporción a la cantidad de lejía enviada al clarificador, y se crean, momentáneamente, condiciones de sobrecarga de cal en el apagador. Sería conveniente determinar si el efecto de sobrecarga durante el apagado sobre las propiedades de sedimentación de los lodos es irreversible o si la velocidad de sedimentación es parcial o totalmente restaurada después de la adición de la fracción de lejía "derivada" al clarificador o primer caustificador (1).

2.3.4. Mezclado y tiempo de contacto durante el apagado y la caustificación

Utilizando una cal de buena calidad y temperatura adecuada, la reacción de apagado puede completarse en menos de dos minutos.

Sin embargo, el tiempo de retención de la lejía dentro del apagador oscila entre 10 y 20 min, según la capacidad de producción, lo que da origen a que se inicie también la reacción de caustificación, que puede

alcanzar en esta fase un grado de conversión de 85 a 90 % (referido al punto final de equilibrio).

Para que la reacción se aproxime al punto de equilibrio se necesita un tiempo de contacto mucho más prolongado (60 a 90 min) y una agitación para que la cal no convertida no decante y se mantenga un contacto perfecto con la lejía, condición esencial para que la reacción prosiga.

La experiencia industrial muestra que, para mejorar las propiedades de sedimentación de los lodos, la operación de apagado debe realizarse con baja agitación para prevenir la reducción del tamaño de los agregados de lodo. Incrementando el tiempo de caustificación (tiempo de mezclado) se reduce la velocidad de sedimentación de los lodos de cal. Kinzner(12) indica una reducción del 10% por cada incremento de tiempo de 30 min. Se debe evitar una agitación excesiva en el apagador y en los caustificadores, puesto que no parece ofrecer ventaja alguna.

2.3.5. Concentración de la lejía

Se ha indicado en el apartado 2.2 que cuando se incrementa la concentración de la lejía verde la eficiencia de la caustificación disminuye, puesto que la solubilidad del hidróxido de calcio, y por consiguiente la reacción de equilibrio, está desfavorablemente afectada por la alta concentración de iones hidroxilo.

Kinzner (12) manifiesta que en el intervalo de álcali total valorable estudiado (77 a 104 g/l), la velocidad de caustificación se incrementa cuando se reduce la concentración de la lejía verde.

Lindbergh y Ulmgren (2) manifiestan que la concentración total de cationes en la lejía es la variable que tiene el mayor efecto sobre la constante de equilibrio de la reacción de caustificación. Si bien determina la extensión máxima posible de la reacción, su influencia sobre la velocidad no es significativa. El rango estudiado corresponde a concentraciones de álcali total valorable entre 92 y 153 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$. Los experimentos se realizaron con una relación $[\text{OH}^-]^2/[\text{CO}_3^{2-}]$ inicial constante.

El álcali total valorable en la lejía verde tiene un efecto negativo sobre la velocidad de sedimentación de los lodos de cal. Cuando la concentración de la lejía se incrementa, la velocidad de sedimentación disminuye (11,12). Este efecto es causado, probablemente, por el aumento producido en la densidad y viscosidad de la lejía cuando se incrementa su concentración y al mayor contenido en sólidos en la suspensión.

2.3.6. Presencia de impurezas inertes (Dregs)

Se trata de partículas sólidas sin disolver que tienen diversas procedencias: sulfato sódico de reposición, cal de reposición, astillas, agua utilizada, silicatos y aluminatos de los refractarios del horno de recuperación y horno de cal, corrosión de los digestores, evaporadores y tuberías, partículas de combustión incompleta, etc... Constituyen un

material ligero y esponjoso compuesto de carbón, silicio, hierro, aluminio, magnesio, manganeso, calcio, cloruros y sulfuros, cuya separación por sedimentación es difícil.

Un incremento en la proporción de corteza con las astillas y el cierre de los circuitos en las fábricas kraft para reducir los efluentes, aumentan la cantidad de elementos indeseables introducidos en la planta de caustificación con el salino. El porcentaje de cenizas en la corteza es seis veces mayor que en las astillas normales.

La acumulación de elementos indeseables inorgánicos en el área de caustificación (sistema de circulación del álcali y/o sistema de circulación de la cal) depende de las solubilidades de los respectivos compuestos formados bajo las condiciones que prevalecen en el medio y de la eficacia de la clarificación de las lejías.

Si bien hay consenso general en la industria de que la presencia de tales elementos resulta perjudicial para la calidad de la lejía, cal calcinada y lodos de cal, hay dudas en lo concerniente a la severidad de este impacto. Los efectos más significativos son:

- Arrastre de calcio con la lejía blanca.
- Disminución de la velocidad de sedimentación de los lodos de cal (11,16). Altos niveles (más de 2.000 ppm) de partículas indeseables en la lejía verde afectan el tamaño de las partículas de lodo de cal (16). El lodo producido es además menos compacto.
- Eficiencia del lavado de los lodos de cal. La presencia de hierro y magnesio impide la separación de los lodos de cal (17). El hidróxido de magnesio dificulta la filtración porque es gelatinoso y obtura fácilmente la tela. El contenido máximo aceptable de MgO en la cal es del 2% (17). Si se perjudica la filtración disminuye el contenido en sólidos en los lodos de cal y aumenta la carga de Na⁺ y K⁺ en el horno de cal.
- Grado de sequedad. Desde un punto de vista energético, el grado de sequedad es extremadamente importante. Se ha demostrado que la presencia de elementos indeseables incrementa la tensión superficial y la capacidad de retención de agua del lodo de cal. Por consiguiente, se requiere más energía para alcanzar un porcentaje de sólidos dado (16).
- Disminución substancial de la reactividad del CaO producido, lo que reducirá la producción útil del horno de cal e incrementará drásticamente los costos de energía por tonelada de producto (CaO) utilizable (16). Todos los contaminantes que tengan puntos de fusión relativamente bajos pueden causar una disminución de la porosidad de la cal. Este es el caso de la sílice, cuya cantidad máxima aceptable en la cal es del 4% (17).

El sodio y potasio favorecen la formación de anillos en el horno de cal a altas concentraciones, debido a los bajos puntos de fusión de los carbonatos de sodio y potasio (852 °C y 981 °C). Estos elementos tienen

un efecto adhesivo sobre la cal. Por otra parte, un contenido muy bajo de álcali en los lodos causa una agregación pobre y esto incrementa la formación de polvo en el horno de cal. La concentración más conveniente de compuestos alcalinos solubles en agua en el lodo de cal está entre 0,2 y 0,7 % como Na_2O .

Cuando la cantidad de material inerte se incrementa en el ciclo de la cal, el lodo de cal (o la cal) se debe eliminar y reemplazar con cal fresca, lo que supone un coste considerable para la fábrica.

Con un descortezado efectivo de la madera y una buena clasificación y, posiblemente, lavado de las astillas, la cantidad de elementos indeseables en el proceso y sus desventajas pueden minimizarse.

En caso de que el agua de fábrica sea dura, debería reemplazarse en la mayor extensión posible, por condensados purificados.

La clarificación de la lejía verde y la separación de partículas deben seguirse con atención. Este es el medio más importante de eliminación de Mg y metales pesados del ciclo de la lejía.

El ciclo de la cal se debe mantener abierto. El nivel de aporte de cal fresca (kg/t pasta) depende del nivel de precios de la cal comprada y el combustible. Pérdidas de cal muy pequeñas conducen a una acumulación de material inorgánico inerte en la planta de caustificación. Un análisis de los lodos de cal indica si el ciclo está lo suficientemente abierto para minimizar las desventajas de los elementos indeseables.

2.4. ESTUDIO DEL PROCESO

La química de la caustificación es simple, pero la naturaleza continua del proceso conlleva un conjunto de operaciones unitarias: filtración, clasificación, mezclado, sedimentación y calcinación. A todo ello hay que añadir el manejo de los materiales.

El proceso puede describirse como una operación en circuito cerrado con dos ciclos: uno de sólidos y otros de lejías. Los dos ciclos se unen para producir lejía de cocción. Una vez producida esta lejía, los dos ciclos continúan dando lugar a los productos que volverán a reaccionar, cal viva y carbonato sódico, en la caustificación. El funcionamiento de estos dos ciclos queda descrito en la figura 2.11.

2.4.1. Circuito de lejías

El circuito de lejías comienza con la lejía verde (carbonato y sulfuro sódicos) y queda completado con la preparación de la lejía blanca (hidróxido sódico y sulfuro sódico) para la cocción de las astillas. El salino fundido, fundamentalmente una mezcla de Na_2CO_3 y Na_2S procedente de la caldera de recuperación, se disuelve en lejía débil de la caustificación para formar la lejía verde. Esta se hace reaccionar con la cal viva que procede del horno de cal para producir el hidróxido sódico que forma parte de la lejía blanca.

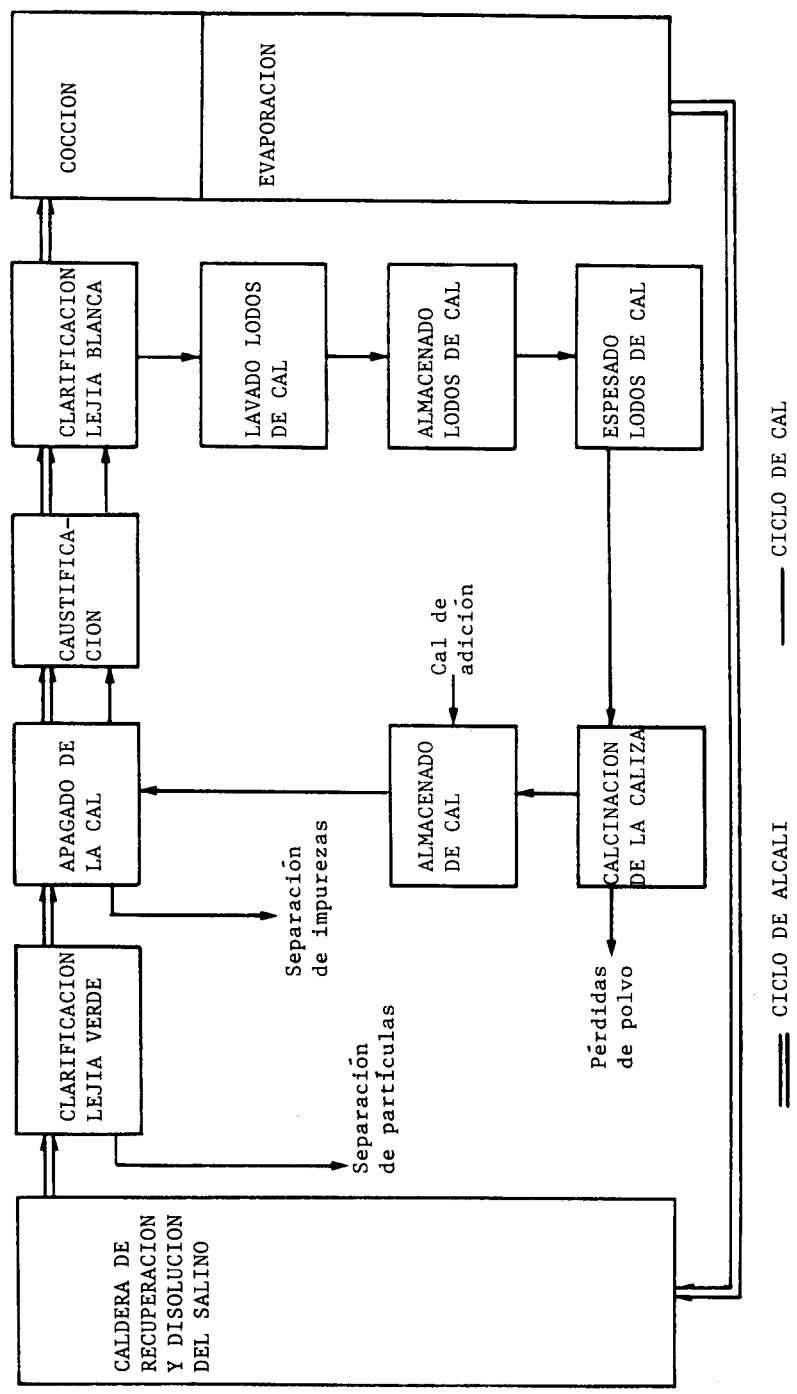


FIGURA 2.11. Ciclos del proceso de caustificación.

El circuito de lejías abarca la siguiente secuencia de operaciones:

1. Clarificación de la lejía verde con objeto de eliminar los sólidos en suspensión. La lejía verde clarificada se bombea hacia el apagador y los residuos sólidos a un lavador de sedimentos.
2. Lavado de los lodos de la lejía verde para recuperar las sales de sodio arrastradas por los mismos. El líquido de lavado se envía hacia el lavador de los lodos de cal y los sólidos se desechan.
3. Apagado de la cal viva con la lejía verde clarificada y reacción de caustificación para producir la lejía blanca.
4. Clarificación de la lejía blanca para eliminar los sólidos en suspensión (CaCO_3) y proporcionar una lejía blanca de cocción con una claridad adecuada.
5. Acabado de la lejía blanca (pulido, opcional) para acabar de eliminar el resto de los sólidos suspendidos (por ejemplo, en pastas para disolver).

2.4.2. Circuito de sólidos

El circuito de sólidos comprende la cal viva (óxido de calcio) y los lodos de cal (carbonato cálcico), si bien también hay impurezas sólidas introducidas en la lejía verde que deben ser continuamente eliminadas para impedir un aumento excesivo de inertes en el circuito de sólidos.

El circuito de sólidos comprende los siguientes estadios:

1. Apagado, con objeto de convertir la cal viva en hidróxido cálcico e iniciar la conversión del carbonato sódico a hidróxido sódico, obteniendo carbonato cálcico en el proceso.
2. Clasificación y eliminación de partículas inertes y cal no reaccionada en el apagador (tamiz 65 y más grande).
3. Caustificación, para proporcionar un tiempo de retención suficiente que permita completar la reacción.
4. Sedimentación y separación de los sólidos en suspensión (carbonato de calcio e inertes).
5. Lavado de los lodos de cal con una lejía procedente del lavado de las impurezas separadas de la lejía verde y otras aguas reutilizadas en la instalación. El contenido en sosa en los lodos de cal se reduce a un nivel adecuado (usualmente a menos del 1 %) para poder efectuar la calcinación. La sosa recuperada se devuelve al ciclo de la lejía.
6. Espesado, para concentrar los lodos de cal antes de su calcinación en el horno de cal.

7. Calcinación. Produce cal viva a partir de carbonato de calcio.

Un diagrama de flujo de un sistema de caustificación convencional se muestra en la figura 2.12.

Es necesaria una reposición de óxido de cal con objeto de compensar las pérdidas que se producen. Los productos de reposición pueden ser cal viva de buena calidad o piedra caliza.

Composiciones típicas de la cal viva comprada y de la piedra caliza se dan en las tablas 2.I y 2.II.

2.4.3. Datos del proceso

Los productos químicos activos de cocción son determinados por el tipo de madera, el grado de cocción y el índice Kappa deseado y, en menor grado, por las condiciones y modo de operación de la caustificación y de la recuperación química en general. Valores de álcali activo cargado, óxido de calcio requerido y lodos de cal producidos se indican en la tabla 2.III para varios tipos de pasta kraft. Las características de las lejías blancas utilizadas para los cálculos son:

Alcali total valorable, g/l Na ₂ O	120
Alcali activo, g/l Na ₂ O	100
Sulfidez, %	25

La cantidad de óxido de calcio requerida para la caustificación se calcula a partir del álcali activo cargado en el digestor. La cal de adición se añade a la cantidad calculada para reponer las pérdidas en las operaciones de caustificación y calcinación en el horno de cal.

La cantidad total de óxido de calcio, incluyendo el de adición, se utiliza para calcular las cantidades de lodos de carbonato cálcico producidas.

El agua para el lavado de los lodos de cal es, en parte, efluente del lavado de los gases que salen del horno de cal, que contiene partículas sólidas de cal recuperadas de los gases a la salida del horno de cal. Esto alcanza hasta el 10% de la alimentación del horno y debe ser añadido a los lodos de cal calculados a partir del óxido de cal para determinar la carga que va al lavador de lodos y al equipo de filtrado.

2.4.4. Clarificación de la lejía verde

La primera etapa en el proceso de caustificación es la eliminación del material insoluble en la lejía verde.

Generalmente, la solución utilizada para la disolución del salino es el filtrado procedente del lavado de los lodos de cal, que suele contener partículas de carbonato cálcico que también son eliminadas en el clarificador de la lejía verde. Algunas fábricas utilizan además: lejía verde débil, condensados de la evaporación, agua

tibia y agua fría.

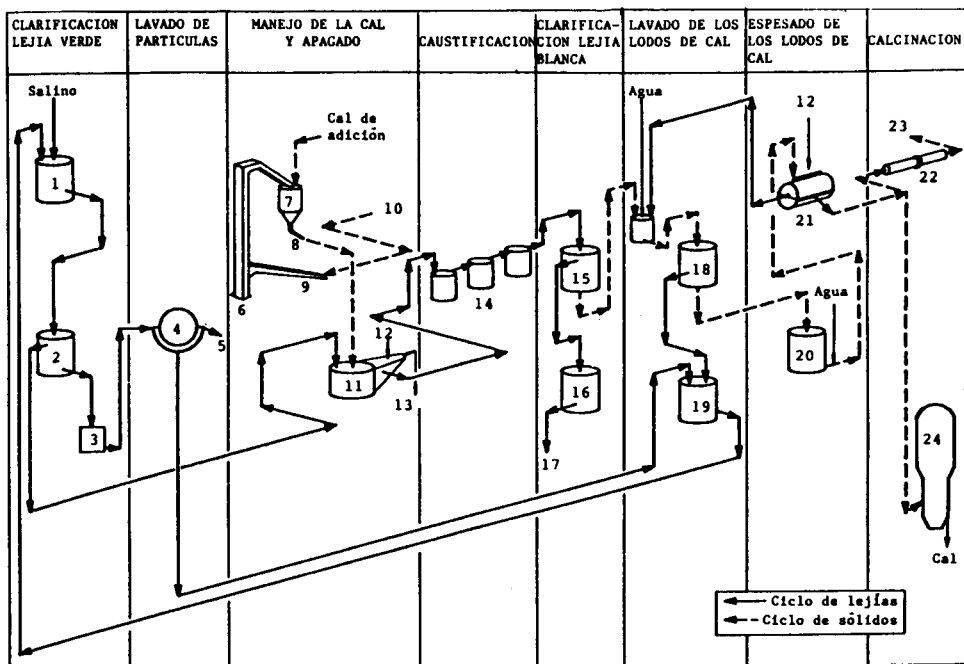
TABLA 2.I.

Análisis químico de una cal viva (4)

SiO ₂ e insolubles	1,20 %
Fe ₂ O ₃	0,15 %
Al ₂ O ₃	0,17 %
CaO (total)	94,40 %
MgO (total)	1,20 %
Pérdida al fuego	2,20 %
S (azufre)	0,025 %
CaO (disponible)	92,40 %
Fósforo (P)	0,008-0,010 %
Aspectos físicos	
Elevación de temperatura en 30 s	28,6 °C
Tiempo activo total de apagado	4,5 min
Elevación total de temperatura	44 °C
Residuo del apagado (tamiz 100)	1,8 %

Cuanto mayor es la temperatura de la solución usada para la disolución (manteniendo constante el caudal) mayor es la temperatura de la lejía verde resultante. Con temperaturas de solución inferiores a 55 °C la lejía verde tendrá una temperatura inferior a 90 °C. Igualmente, cuanto menor es el caudal del líquido de disolución (manteniendo constante la temperatura) mayor es la concentración de la lejía verde y también su temperatura, permitiendo una elevación de temperatura de la lejía en la caustificación que va a favorecer la velocidad global de reacción (18).

La lejía verde contiene de 800 a 1.200 ppm de partículas sólidas, cuya procedencia, naturaleza y efectos se han descrito en el apartado 2.3.6. Mejoras en las calderas de recuperación han reducido estas impurezas desde niveles de unos 5 kg/t de pasta hasta unos 3 kg/t. Se pueden producir incrementos considerables por aumentos de estas materias en el sistema de recuperación en general o por arrastre de los lodos de cal en la lejía débil que alimenta el disolvidor.



- 1- Disolventor
- 2 - Clarificador de la lejía verde
- 3 - Almacenado de partículas (Dregs)
- 4 - Filtro de partículas
- 5 - Desecho
- 6 - Elevador de la cal
- 7 - Tolva de cal
- 8 - Alimentador de cal de tornillo
- 9 - Transportador de la cal caliente
- 10 - Cal del calcinador
- 11 - Apagador-clarificador
- 12 - Lavado

- 13 - Impurezas
- 14 - Caustificadores
- 15 - Clarificador de lejía blanca
- 16 - Almacenado de lejía blanca
- 17 - Lejía blanca a digestores
- 18 - Lavador de los lodos de cal
- 19 - Almacenado de la lejía débil
- 20 - Almacenado de los lodos
- 21 - Filtro de los lodos de cal
- 22 - Horno de cal
- 23 - A elevador de cal
- 24 - Calcinador

FIGURA 2.12. Diagrama de flujo de un sistema de caustificación convencional (4).

TABLA 2.II

Análisis químico de una piedra caliza (4).

Humedad	0,2 %
Pérdida al fuego	43,5 %
Oxido de calcio, CaO	54,0 %
Oxido de magnesio, MgO	1,0 %
Sílice, SiO ₂	0,5%
Oxido de hierro, Fe ₂ O ₃	0,1 %
Alumina, Al ₂ O ₃	0,5 %
Diversos	0,2 %
TOTAL	100 %
Carbonato cálcico	96,76 %
Carbonato magnésico	1,26 %
Materia silíceas insoluble	1,25 %
Diversos inertes	0,73 %
TOTAL	100,00 %

La clarificación de la lejía verde es obtenida por deposición de las partículas en decantadores llamados clarificadores. El contenido en impurezas después del clarificador debe ser menor que 100 ppm. Para ello se necesita un tiempo de reposo de unas 2 h.

Las partículas sólidas se depositan en el fondo a una consistencia del 8+10%. Un mecanismo de rastrillos dirige los sólidos hacia la salida. El caudal de salida de las partículas espesadas debe ser incorporado a la alimentación del clarificador.

Se han probado separadores centrífugos para la clarificación de las lejías verdes. Sin embargo, la finura de las partículas a separar no se presta a una separación buena con estos aparatos. Tampoco han dado buen resultado los filtros de precapa.

TABLA 2.III

Comparación del álcali activo, óxido de calcio y lodos de cal para diversos tipos de pasta kraft (4)

Concepto	Unidad	Liner	Papel sacos	Calidad blanqueable
Rendimiento en pasta	%	52+56	48+50	45 ±
Alcali activo sobre madera seca, como Na ₂ O	%	14+15	15+16	17+19
Alcali activo, como Na ₂ O	kg/ODt	250+290	290+330	400 ±
Lejía blanca requerida	m ³ /ODt	2,5+2,9	2,9+3,3	4,0 ±
Oxido de calcio requerido a un 85% de riqueza	kg/ODt	200+230	230+260	320 ±
Lodos de cal producidos	kg/ODt	330+385	385+435	525 ±
Flujo de lejías verdes (al clarificador)	m ³ /ODt	3,1+3,6	3,6+4,1	4,95±

ODt = tonelada al seco absoluto

2.4.4.1. Factores que afectan la clarificación

En caso de que la clarificación no funcione adecuadamente, los sólidos suspendidos pueden superar en mucho los 100 ppm, pudiendo llegar a niveles de 500+600 ppm cuando la clarificación es incompleta.

Los factores que afectan la clarificación son:

- 1) Las conexiones de la alimentación y rebosadero deben ajustarse conforme al diseño del fabricante.
- 2) La velocidad de los rastrillos puede afectar la operación del clarificador. En este caso, en general, rotan a una velocidad menor que en otros aparatos del mismo tipo.
- 3) Para reducir las pérdidas de sosa las partículas se espesan lo máximo posible. Hay que evitar los "retrocesos" de lodos espesados al rebosadero.

- 4) Una mala clarificación puede ser consecuencia de una perturbación de la floculación por la utilización de condensados contaminados en los circuitos lavadores de lodos. Algunos compuestos orgánicos, tales como ligninas y taninos, actúan como agentes dispersantes e impiden la floculación y decantación de las partículas.
- 5) En menor grado, el aire en la alimentación podría causar problemas de decantación.

Hay que considerar también los factores asociados a la operación y a las características de la lejía verde, como son el tamaño de las partículas, el peso específico de los residuos (lodos), la temperatura y la alcalinidad total de la lejía (la viscosidad de la lejía aumenta proporcionalmente a su concentración, cuyo aumento dificulta la deposición de la partículas).

La decantación puede ser mejorada por la utilización de polímeros adecuados (agentes floculantes) que pueden aplicarse en situaciones de sobrecarga. Sin embargo, estos productos incrementan los costos de operación y pueden contribuir a otros problemas, tales como dificultades de filtración incluso en el caso de los lodos de carbonato cálcico. La no clarificación de los lodos, que se ha intentado practicar en alguna fábrica, ha comportado muchos problemas. Entre ellos, dificultades en filtraciones, deposiciones en los digestores y evaporadores, disminución de la sequedad en el filtro de lodos de cal, etc.

2.4.4.2. Clarificadores

Hasta 1.965 se han utilizado clarificadores de múltiples compartimentos. Actualmente han sido reemplazados por aparatos de tipo unitario. Estos aparatos son más fáciles de operar, menos costosos y tienen un flujo más importante. Un clarificador típico con sección de almacenado se muestra en la figura 2.13.

La alimentación se hace directamente a la parte central de la unidad. Las partículas se depositan en el fondo del clarificador y son arrastradas por los brazos giratorios de unos rastrillos montados en el eje vertical central. Las partículas sedimentadas son bombeadas continuamente desde el pozo central mediante una bomba de diafragma. La velocidad y carrera de la bomba puede ser ajustada a la capacidad requerida. A veces, las partículas depositadas son evacuadas intermitentemente mediante una bomba centrífuga a intervalos preestablecidos. Sin embargo, la operación continua asegura una operación más uniforme y mejora la operación de lavado.

Una unidad convencional debe asegurar un almacenado de un mínimo de 12 horas. El fondo del clarificador (4,5+5,5 m) se utiliza para la clarificación propiamente dicha y el resto se emplea para almacenado. El líquido clarificado pasa de la sección de clarificación a la sección de almacenado y el líquido clarificado se retira, en función de los requerimientos, a través de la salida.

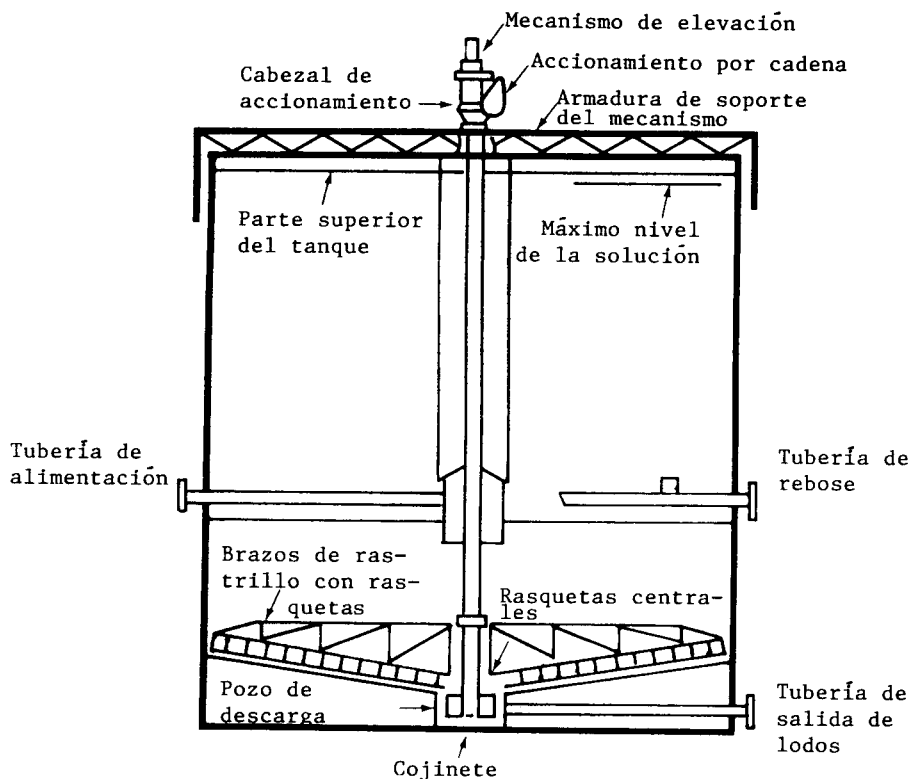


FIGURA 2.13. Clarificador de lejía verde.

Se pueden utilizar diferentes disposiciones para sacar el líquido clarificado, siendo la más común unos tubos con varias toberas de salida. Otra disposición consiste en una cabeza flotante con un tubo telescópico. Esta cabeza flotante sube o baja con el nivel del líquido clarificado. Algunos clarificadores tienen una salida simple en un lateral del tanque o varias toberas orientadas unas sobre otras. Esta disposición no se considera eficiente, ya que se pueden dar cortocircuitos con arrastre de sólidos finos en la salida.

Se pueden utilizar clarificadores sin almacenado. Sin embargo, como siempre se necesita almacenar la lejía verde, el sistema que almacena requiere menos costos de capital al incluir el almacenado en la parte superior del clarificador.

Normalmente, los tanques clarificadores se aíslan para conservar el calor. La temperatura de la lejía verde procedente de la caldera de recuperación es de $82+88$ °C.

Los clarificadores se fabrican con acero al carbono. Actualmente

algunas fábricas utilizan acero inoxidable 304. Es práctica común que las partes más delicadas sean de este último material.

El par requerido para el arrastre de las partículas en el rastrillo de fondo es relativamente bajo. Cuando se producen sobrecargas existe la posibilidad de levantar el rastrillo manualmente.

2.4.4.3. Lavado de los lodos de la lejía verde

El flujo de los lodos que sale del clarificador contiene alrededor de 7,5 kg de Na_2O por tonelada de pasta. Se pueden emplear diversos métodos para el lavado de estos lodos, utilizándose equipos de filtración y de sedimentación.

Los diversos sistemas que se utilizan en la práctica son (4):

- 1) Filtro de tambor - Precapa
- 2) Filtro de tambor - Descarga con rasqueta
- 3) Filtro de tambor - Descarga con cinta
- 4) Lavador de sedimentos - Simple estadio
- 5) Lavador de sedimentos - Dos estadios

Una comparación del funcionamiento de los diversos sistemas se da en la tabla 2.IV.

El sistema de recuperación más eficaz, en cuanto a sosa se refiere, es el de filtro con precapa, que produce una torta de alrededor del 45% de sólidos que se pueden depositar en terrenos como material de relleno. En contraste, el sistema de sedimentación y los otros filtros suelen enviar los lodos al sistema de tratamiento de aguas.

TABLA 2.IV

Comparación de los diversos sistemas de lavado de lodos (4).

	Sedimentación		Filtración	
	Simple estadio	Dos estadios	Filtro de tambor	Filtro de precapa
Eficiencia en eliminación de NaOH	75+80 %	90+95 %	90+95 %	95+97 %
Energía kWh	4,5	7,5	20	25
Agua de lavado 1/t (incl. dilución)	270	200	100	65

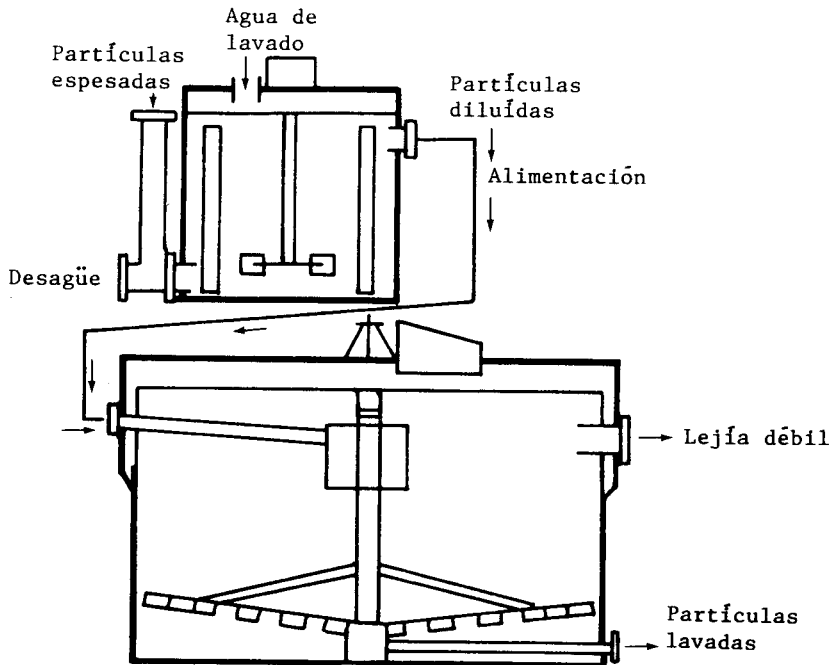


FIGURA 2.14. Lavador de lodos del tipo sedimentación.

Sedimentación

En el sistema de sedimentación, el flujo de lodos procedente del clarificador se mezcla con agua de lavado en un pequeño tanque de mezcla y a continuación se pasa a un clarificador denominado lavador de lodos (figura 2.14). Los lavadores de lodos de un estadio tienen sustancialmente el mismo diseño que los clarificadores de lejas verdes, si bien son más pequeños. Anteriormente fueron utilizados lavadores de múltiples compartimentos en serie con objeto de obtener lavados en dos estadios.

El principio de operación del lavador de lodos es recuperar la sosa en un lavado con dilución. El volumen de dilución se controla de tal modo que la lejía débil obtenida se pueda utilizar en el disolvedor. Normalmente, el flujo sobrante del lavador de lodos se bombea al lavador de lodos de carbonato cálcico, donde se puede recuperar algo de sosa, y después las lejas débiles se mandan al disolvedor.

Los lodos en el lavador pueden espesarse a un porcentaje de sólidos algo mayor (10+12 %) que en un clarificador de lejía verde. Una relación de dilución de 1:9 a 1:14 en volumen entre el flujo inferior del clarificador y el agua de lavado, generalmente equilibra la recuperación de sosa y la lejía débil necesaria en operaciones posteriores. El área

utilizada en cálculos suele ser de 10 m²/tpd de lodos. La eficiencia en la recuperación de sosa es del 80%. Esta baja eficiencia se debe a que el flujo de lodos del clarificador puede ser intermitente, mientras que el flujo de agua de lavado es usualmente continuo. Un tanque de mezcla separado con un agitador eficaz, precediendo al lavador, tiene una gran eficacia en la optimización de la eficiencia de recuperación.

Filtros de tambor

El filtro de tambor con rasqueta fija tiene el inconveniente de que el cegado es un problema serio. Sin una mezcla de lodos de la caustificación la velocidad de filtrado es muy baja. La capacidad de utilización del vacío puede ser menor que 0,3 m³/min/m² y la cubierta tiene que ser lavada a veces cada hora.

Los filtros de descarga con cinta operan con el principio de lavado continuo de la cinta. La torta formada, de muy bajo espesor, se vuelve a diluir y se envía al sistema de tratamiento de aguas.

La filtración sigue una escala de pisos y valles en función de la condición de la cinta, que requiere lavados con ácido clorhídrico diluido varias veces por mes. A causa de la naturaleza limosa de la torta se requieren lavados con rociadores de gotas muy finas.

La alimentación al filtro depende de su capacidad para desgotar los lodos. En consecuencia, es de primordial importancia conservar el medio de filtración limpio para mantener la salida de lejía verde en una condición limpia y no empeorar su situación.

2.4.5. Apagado y caustificación

La cal que se ha calcinado en el horno de cal, más la que se adicione para reponer pérdidas, es enviada al apagador en cantidades medidas que se ajusten al carbonato sódico existente. Hay que significar que las reacciones de apagado y caustificación son simultáneas, de tal modo que la reacción de caustificación se completa en un 85+90 % en la sección de agitación del apagador.

Se ha indicado que es muy importante utilizar la cantidad exacta de cal viva en el apagado. Un exceso de cal viva de más del 1% sobre el equilibrio estequiométrico puede causar turbidez en la lejía clarificada y disminuir la velocidad de filtración de los lodos de cal, a la vez que se acelera el cegado de los medios de filtración. También queda perjudicado el lavado (recuperación) de la sosa y las tortas de carbonato cálcico producidas en los filtros tienen un mayor contenido en humedad.

La lejía verde debe llegar al apagador de cal a una temperatura de 85+93 °C. Temperaturas bajas retardan el apagado y partículas de cal sin apagar llenarían la unidad, impidiendo el proceso correcto de apagado. Esto último es fundamental para asegurar el éxito de la caustificación, porque las condiciones de operación en el apagado controlan el tamaño de las partículas de hidróxido de calcio, del cual

dependen las características de asentamiento y filtrado del lodo clarificado. La temperatura de apagado suele estar entre 99 y 104 °C. Prácticamente esto se deja en manos del operario, que debe estar al tanto del flujo de lejía verde y su temperatura y la adición de cal viva.

La concentración de las lejías verdes se mide mediante aerómetros Baumé. Existen también calentadores de lejía verde. La adición de cal viva se lleva a cabo mediante alimentadores de tornillo.

2.4.5.1 Equipo utilizado en el apagado de la cal

El proceso de apagado de la cal (4, 19, 20) incluye el mezclado con las lejías verdes y la clasificación o eliminación de partículas.

El equipo más utilizado consiste en una sección cilíndrica de mezclado con agitador y una canal, en donde unos rastrillos con movimiento de vaivén mueven los sólidos no disueltos hacia unas duchas de lavado para descargarlos como desecho. Algunos sistemas tienen tornillos sin fin en lugar de rastrillos. La figura 2.15 muestra el esquema de un apagador-clasificador de cal con extracción mediante rastrillo.

El compartimento de apagado es cilíndrico y con una capacidad suficiente para una retención de 10 a 15 min. La cal viva se introduce a través de una abertura en la parte superior y la lejía verde se introduce por una abertura adyacente.

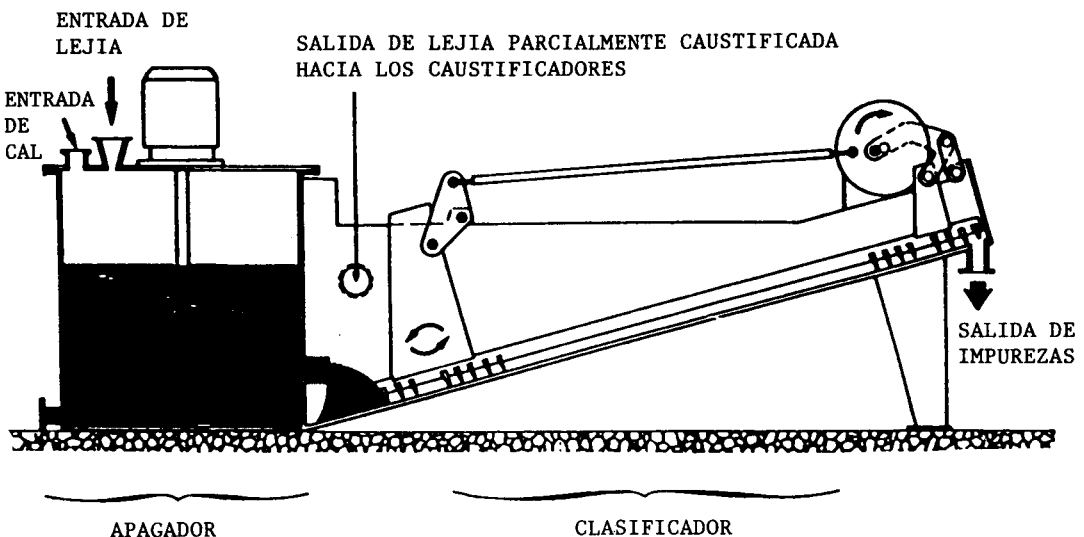


FIGURA 2.15. Esquema de un apagador-clasificador.

La agitación se hace mediante un agitador tipo turbina de palas inclinadas. Desde la zona de apagado, la mezcla va a una zona de clasificación, en donde los sólidos más groseros se decantan y son eliminados mediante rastrillos o tornillos sin fin.

La mezcla de cal apagada y parcialmente caustificada rebosa por una salida situada en el compartimento de clasificación y es dirigida a los caustificadores, en donde la reacción se completa.

El tanque cilíndrico de apagado se construye con acero inoxidable 304, de un espesor de unos 6+7 mm. Del mismo material se construye el fondo de los deflectores. La cubierta del tanque es de acero dulce. El agitador y el eje son también de acero inoxidable 304. Los mismos materiales se utilizan en la zona de clasificación.

Otras instalaciones de apagado

El sistema de apagado descrito anteriormente es casi universal. Se utilizaron los apagadores de tambor rotatorio, pero hoy apenas existen.

Hacia 1.950 se intentó desdoblarse la operación de apagado con dos instalaciones en serie. En la primera se apagaba la cal viva proveniente directamente del horno de cal. En la segunda se introducía la cal de reposición. Dificultades operativas han hecho que este sistema se abandone.

Lavado del vapor desprendido

El vapor desprendido en la operación de apagado debe ir directamente a la atmósfera, ya que de lo contrario apaga la cal que está entrando produciendo obturaciones y salpicaduras.

En algunas factorías se instala un lavador en la chimenea del apagador. En estos lavadores un ventilador mezcla los gases, polvo y la lejía verde de entrada que actúa como líquido de lavado. La lejía verde y el polvo se descargan tangencialmente en la sección ciclónica del lavador, los gases son separados de la corriente líquida y la lejía verde de lavado, junto con el polvo capturado, caen en el apagador.

Otros lavadores utilizan el principio Venturi.

Es aconsejable, debido a la naturaleza corrosiva de los líquidos de lavado, que los conductos y el ventilador del lavador sean de acero inoxidable.

2.4.5.2. Caustificadores

Si bien la caustificación comienza en el apagador, la reacción no alcanza el equilibrio en el tiempo relativamente corto -10 a 15 minutos- que se destina al apagado. Se ha comprobado que se necesitan de 60 a 90 minutos para alcanzar un 95+98 % del nivel de equilibrio. Debido a ineficiencias de agitación causadas por cortocircuitos, el tiempo de

retención en los caustificadores es de 90 a 150 minutos, dependiendo del diseño del clarificador que sigue a continuación.

La reacción se realiza en unos tanques conectados en serie equipados con agitadores, con objeto de mantener los sólidos en suspensión pero que no causen la dispersión de los aglomerados.

Normalmente se disponen tres caustificadores en serie para completar el volumen requerido para la caustificación.

Una disposición clásica de tres caustificadores se muestra en la figura 2.16. Cada unidad tiene un tiempo de retención de 30 minutos con la posibilidad de derivaciones en caso de mantenimiento.

Los caustificadores son recipientes verticales de acero, normalmente con una cubierta superior. La agitación es asegurada por un agitador de palas que pueden ser curvadas o inclinadas, rotando a una velocidad de 70+80 rpm.

El interior puede estar recubierto de ladrillos de cemento, gunita o acero inoxidable, con objeto de impedir la corrosión y dar resistencia a la abrasión. La tendencia actual es a la utilización de acero inoxidable 304.

Los tanques tienen un respiradero en la parte superior y se disponen escalonadamente, de tal modo que las leñas circulen por gravedad de un tanque a otro.

Se necesita un tiempo mayor de reacción cuando los clarificadores son sustituidos por filtros a presión, ya que los filtros son más sensibles a la cal que no ha reaccionado.

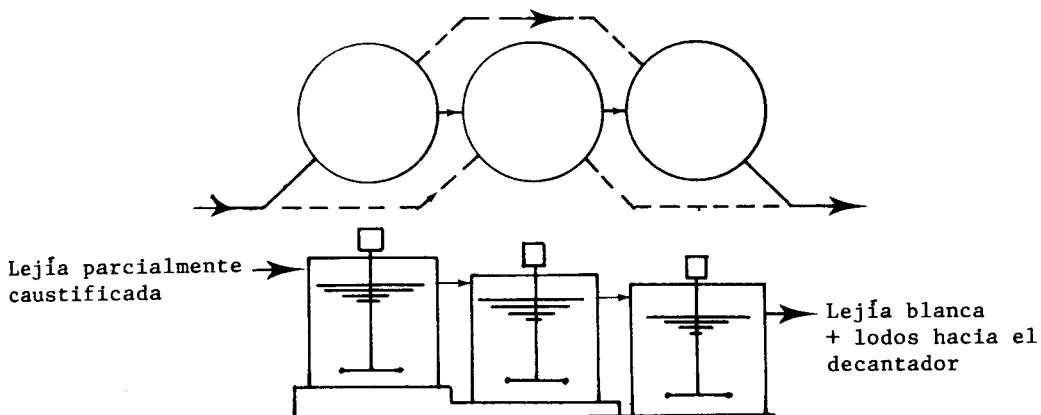


FIGURA 2.16. Disposición de tres caustificadores en serie.

Otro sistema de caustificación consiste en disponer los tanques uno encima de otro con un eje de agitación común. En este caso, la lejía es circulada desde el tanque superior hacia abajo. La ventaja de este sistema está en que no hay cortocircuitos de lejía pero, en cambio, un fallo en el agitador supone el paro de todo el sistema.

2.4.6. Clarificación de la lejía blanca

La suspensión procedente de los caustificadores contiene el carbonato de calcio que debe eliminarse para producir una lejía blanca clara apta para su uso en la cocción. Esta operación se realiza mayoritariamente en unidades de sedimentación por gravedad denominadas clarificadores.

2.4.6.1. Factores que afectan a la clarificación

Las propiedades de sedimentación de las partículas sólidas en suspensión en la lejía blanca dependen de varios factores:

- Condiciones de calcinación de la cal
- Naturaleza y cantidad de impurezas
- Condiciones utilizadas en el apagado y caustificación
- Composición de la lejía
- Características de la cal de aporte

En el apartado 2.3. se ha comentado el efecto de las variables del proceso sobre las propiedades de sedimentación de los lodos de cal. A modo de resumen, se pueden indicar como variables más influentes en la velocidad de decantación:

- Concentración de la lejía verde. A mayor concentración peor decantación.
- Utilización de un exceso de óxido de calcio en el apagador.
- Calidad de la cal. La cal más reactiva produce lodos que sedimentan más lentamente. En general, cuando en el apagado se utiliza cal recién salida del horno de cal, el lodo sedimenta mejor que cuando se deja enfriar antes del apagado.
- Cantidad utilizada de cal de reposición. La cal nueva sedimenta peor que la cal recalcinada.
- Temperatura utilizada en el apagador. Temperaturas bajas dan lugar a la formación de partículas o agregados más grandes, que sedimentan más rápidamente pero que tienden a dar partículas finas en el líquido por encima de la línea de lodo (producción de turbidez).
- Presencia de impurezas inertes (hierro, sílice, formadores potenciales de flóculos gelatinosos...)

apagador, debido a una operación incorrecta en la caldera de recuperación, que retrasa la decantación.

2.4.6.2. Equipo utilizado

La lejía que sale de los caustificadores contiene el carbonato cálcico (lodos de cal) que debe ser eliminado antes de que la lejía se utilice en la cocción. En general, esta operación se realiza en unidades de sedimentación por gravedad, los clarificadores. Estos se operan para producir un flujo de lodos de una consistencia del 35+40 %, con objeto de minimizar la cantidad de sosa que debe ser recuperada en la subsiguiente operación de lavado. El objetivo primario de la clarificación es obtener una lejía blanca limpia. Los clarificadores normalmente alcanzan 100 ppm de turbidez o menos cuando son operados adecuadamente.

El uso de ciertos polímeros puede mejorar la sedimentación pero puede impedir un buen funcionamiento de los filtros de lodos de cal existentes antes del horno de cal.

En el cálculo de clarificadores unitarios se toman 0,93 m²/tpd sobre la base de lodos o hasta 1,48 m²/tpd en el caso de sedimentadores de múltiples compartimentos, en función de la altura de los compartimentos.

El flujo de salida de los lodos es controlado por su densidad y por instrumentos que miden el par montados en el accionamiento de la rasqueta. Actúan, en general, sobre una bomba de velocidad variable.

Clarificadores unitarios

Su diseño se muestra en la figura 2.17. La introducción de la lejía se realiza en la parte central superior. El agitador es de baja velocidad y tiene por misión conducir los lodos decantados al punto de descarga. La salida se hace a través de un rebosadero.

Clarificadores de múltiples compartimentos

Se utilizan con objeto de ahorrar espacio. Se trata en este caso de varios clarificadores unitarios situados uno encima de otro (figura 2.18). Hay una caja de entrada y otra de salida equipada con tubos de rebose ajustables. El lodo sedimentado pasa hacia abajo de tal modo que su totalidad se reúne en una sola salida. Hoy día se construyen con sólo dos compartimentos para simplificar los problemas de equilibrio asociados a los clarificadores de cuatro compartimentos.

Clarificadores combinados con almacenamiento

Se trata de clarificadores que disponen de una parte superior destinada al almacenamiento correspondiente a un tiempo de 12 a 20 horas. La figura 2.19 muestra este tipo de clarificadores.

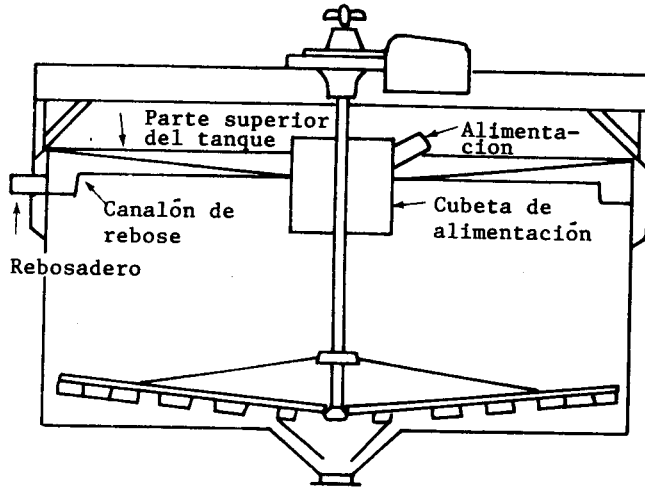


FIGURA 2.17. Esquema de un clarificador unitario.

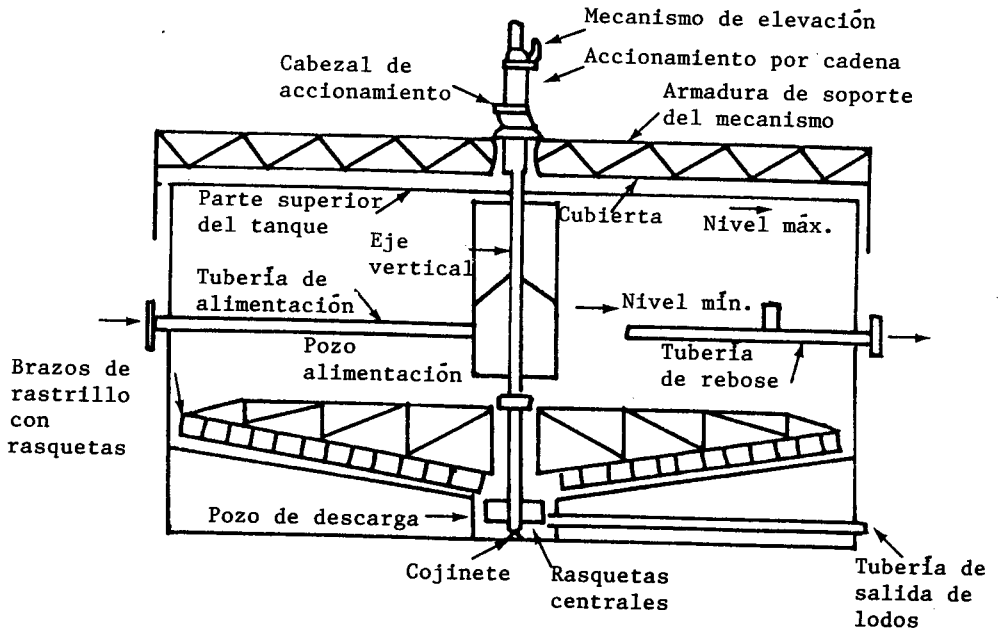
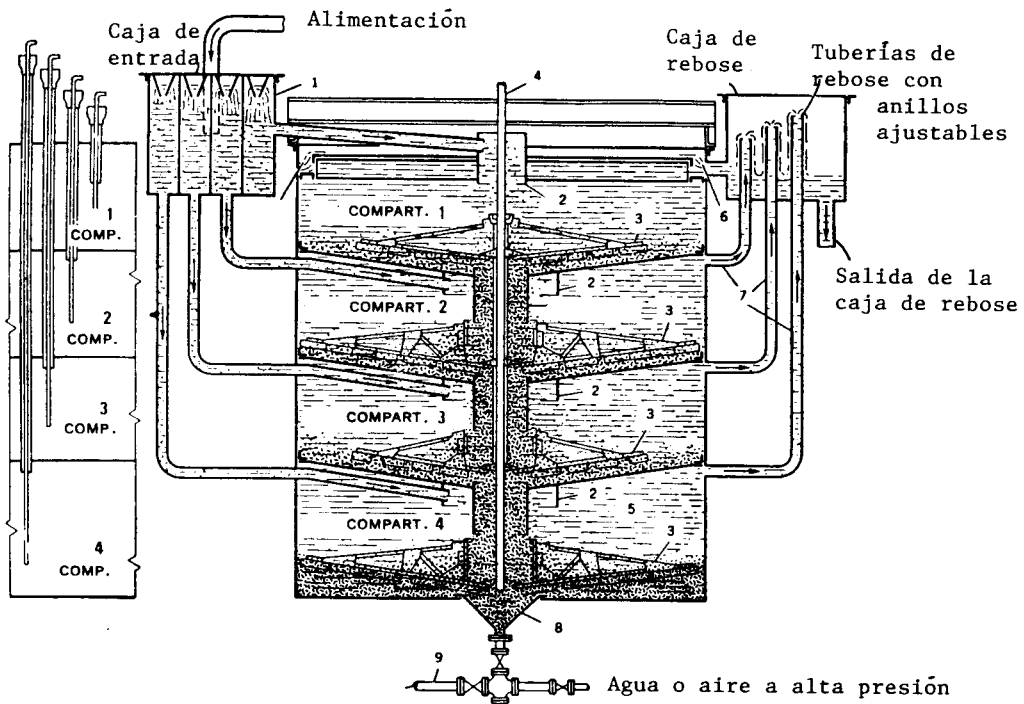


FIGURA 2.19. Esquema de clarificador combinado con almacenamiento.



- 1 - Caja de alimentación
- 2 - Cubetas de alimentación centrales
- 3 - Rastrillos giratorios
- 4 - Eje vertical
- 5 - Compartimento inferior
- 6 - Canalón periférico
- 7 - Tuberías de rebose
- 8 - Cono de descarga
- 9 - Salida de lodos

FIGURA 2.18. Clarificador de compartimentos múltiples (19).

Filtración.

Para la separación de los lodos de cal, además de los clarificadores basados en la sedimentación, se pueden también utilizar equipos basados en la separación por filtración. Los más utilizados son los filtros de vacío con descarga mediante banda y los filtros de presión. Los primeros combinan la clarificación con el lavado, si bien presentan problemas cuando hay un exceso de cal y utilizan una cantidad considerable de energía.

Filtros de presión

Como ya se ha comentado, en los años 60 y 70 se utilizaron filtros de bandas para separar los lodos de cal directamente a partir de los caustificadores. Sin embargo, estos filtros se abandonaron, ya que en ellos se utilizaban bombas de vacío que producían una revaporización de la lejía blanca, lo que reducía su temperatura y requería un ulterior recalentamiento antes de enviar las lejías al digestor.

Los filtros de presión (21) se utilizan en procesos de recaustificación para clarificar las lejías blancas. Un segundo filtro puede emplearse como lavador de los lodos que salen del primer filtro. Los filtros pueden utilizarse, pues, como clarificadores o lavadores (figura 2.20).

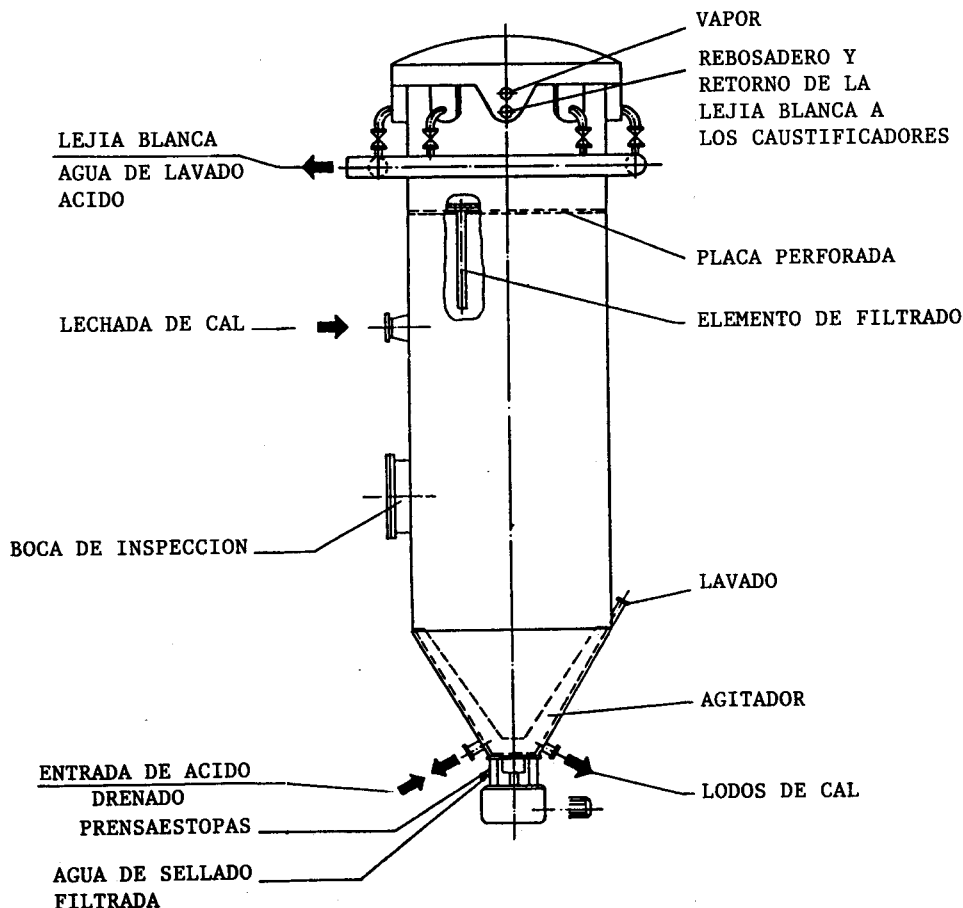


FIGURA 2.20. Esquema de funcionamiento de un filtro a presión.

La superficie de filtración consiste en un cierto número de fieltros tubulares dispuestos sobre tubos de acero perforados. Los tubos de acero están sostenidos mediante una placa.

La alimentación se hace inmediatamente debajo de la sección de tubos. La filtración se realiza en la parte superior de la sección de alimentación, mientras que la parte inferior del aparato sirve como almacenamiento de lodos y espesado.

La parte inferior está equipada con un rastrillo cónico con objeto de favorecer el proceso de espesado. La porción del filtro por encima de la sección de tubos sirve como cámara de recogida del filtrado. Esta cámara no está a presión y el filtrado es descargado a través de unos rebosaderos, estando la cámara dividida en secciones. Esto permite aislar una sección y, si se produce una avería en alguno de los fieltros tubulares, se puede localizar y la operación puede continuar, desviando el flujo hacia los caustificadores mediante la disposición adecuada de las válvulas.

La operación de un filtro de presión (Figura 2.21) es discontinua y se puede dividir en tres estadios:

Estadio 1: filtración, 5+10 minutos

Estadio 2: descarga de la torta, 5+10 segundos

Estadio 3: sedimentación de sólidos, 10+20 segundos

La operación de cada estadio se efectúa mediante la adecuada disposición de las válvulas. Durante el estadio de filtración se alimenta un flujo constante al filtro (válvula 1). La lejía blanca es filtrada y descargada a través de la cámara de filtrado al tanque de almacenamiento.

Parte de los lodos forman una torta sobre los fieltros tubulares mientras que el resto se sedimenta en el fondo de la cámara.

Durante la descarga de la torta, la válvula 2 está abierta, el flujo se invierte, la torta se separa de los manguitos filtrantes y se inicia la sedimentación que es la última etapa de la filtración. Durante la sedimentación, la válvula 1 está cerrada. Cuando comienza un nuevo estadio de filtración, la válvula 1 se abre y la 2 se cierra.

En la parte inferior del filtro se forma una capa de lodo espeso con un espesor de 3 a 4 m. Esta capa se controla mediante la medida del peso específico. Los lodos son espesados hasta 45% y continuamente descargados por la parte inferior a un tanque de dilución de lodos.

El "cegado" de las superficies de filtración depende de las condiciones del proceso. Se puede observar a través de la presión de alimentación. Cuando ésta asciende a un alto nivel el filtro tiene que ser vaciado y lavado, circulando un ácido pasivado a través del filtro. El intervalo de lavado es de 4 a 8 semanas cuando la eficiencia de recaustificación es del 80+84 %. En este caso se puede aprovechar para cambiar los manguitos filtrantes.

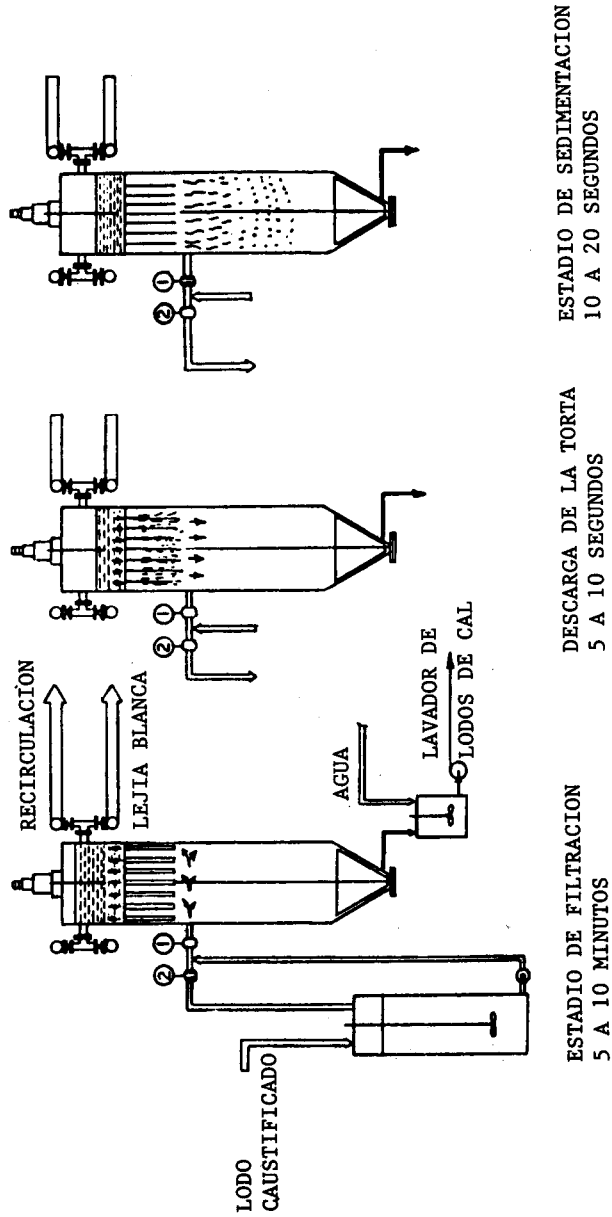


FIGURA 2.21. Estadios de la operación de un filtro a presión (21).

Entre las ventajas que se citan de estos filtros están: lejías blancas limpias con menos de 20 mg/l de sólidos en suspensión, requerimientos mínimos de espacio, construcción cerrada, economía de energía y facilidad de acceso para inspección.

Filtros de presión para el pulido de las lejías blancas

Se pueden utilizar filtros del mismo tipo que los descritos anteriormente para "pulimentar" la lejía blanca que proviene de los clarificadores (de sedimentación o filtros de vacío). Estas unidades producen una lejía blanca con una turbidez por debajo de 10 ppm y los sólidos eliminados son enviados al sistema de recaustificación.

Estos filtros se sitúan después del almacenado de lejía blanca. También pueden situarse entre la clarificación y el almacenado.

2.4.7. Lavado y espesado de los lodos de cal

Los lodos de cal procedentes del clarificador de lejías blancas deben ser lavados y sufrir una operación de extracción de agua antes de la calcinación (4,19,20). El contenido en sosa de los lodos lavados debe controlarse para garantizar una operación satisfactoria en el horno de cal; por otro lado, debe asegurarse un control de las emisiones de TRS en el horno de cal. Los lodos procedentes del clarificador tienen un contenido en sosa de 16+20 % (como Na_2O) y se lavan normalmente en tanques de sedimentación. A esta operación sigue otro lavado y extracción de agua que se efectúan en un filtro de vacío de tipo precapa. Estas operaciones bajan el contenido en sosa a menos del 1% de los lodos secos.

Normalmente, hasta el advenimiento de los filtros de precapa se han utilizado lavadores de dos estadios, dos espesadores unitarios conectados en serie o un espesador del tipo múltiples compartimentos. Los lavadores de simple estadio combinados con almacenado fueron adoptados a finales de los años 60.

Los lavadores unitarios consisten básicamente en un espesador en el que los lodos de salida del clarificador son diluidos con agua de lavado, para ser a continuación sedimentados con objeto de producir lejía débil clarificada y un flujo de lodos lavados con alrededor del 3% de sosa (Na_2O). Estas unidades se dimensionan a razón de 0,74 m^2/tpd de lodos, con un contenido en sólidos a la salida de 40+50 %. La lejía débil de salida tiene, en general, menos de 100 ppm de sólidos suspendidos. Si se reciclan los sólidos del lavador de gases (scrubber) del horno de recuperación al tanque de mezcla del lavador de lodos, el flujo de salida puede tener una mayor turbidez.

Los clarificadores-espesadores de compartimentos tienen poca eficiencia y son difíciles de equilibrar. Producen una lejía débil con un contenido en sólidos relativamente alto.

Un esquema de lavado en dos estadios se muestra en la figura 2.22.

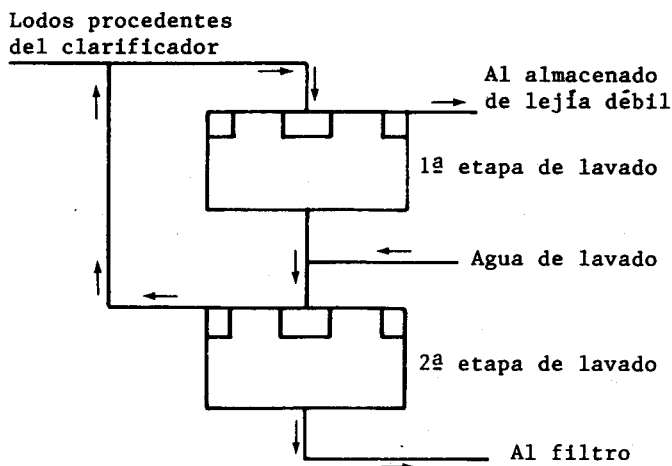


FIGURA 2.22. Esquema de lavado en dos estadios de los lodos de cal.

Se han adoptado últimamente sistemas de lavado constituidos por lavadores unitarios similares a los clarificadores de lejías blancas. Estos sistemas pueden incorporar un almacenado de lejías débiles, con lo cual se ahorra espacio.

Es importante que la densidad de los lodos de salida sea constante. Los controles basados en la velocidad de las bombas de extracción no son muy seguros. Se obtiene un mejor control de la densidad a partir del par ejercido sobre el mecanismo de accionamiento de la rasqueta.

Filtro de cal

Después de un estadio o dos de lavado en un lavador del tipo sedimentador, los lodos de cal son pasados por un filtro de vacío que los somete a un nuevo lavado y extracción de agua antes de que pasen al horno de cal. Desde el tanque de almacenado, el lodo se diluye a 25+30 % antes de alimentar el filtro. Un medidor de densidad radioactivo controla el agua de dilución. También se controla la cantidad total de lodos mediante un controlador de flujo magnético conectado a una bomba de velocidad variable.

Los filtros de lodos de cal de tipo precapa operan con un vacío de 380 a 510 mm de Hg y toda la superficie del filtro está bajo vacío. El filtro está cubierto por una tela de acero inoxidable o polipropileno. La rasqueta para eliminar los lodos que se depositan sobre la tela se fija a una distancia de 9,5 a 16 mm de la superficie del filtro, de tal modo que sólo una capa de 3,2 a 6,4 mm es eliminada, quedando una parte de los lodos sobre la superficie del filtro que actúa como precapa en el próximo ciclo de filtrado. Antes del desarrollo de estos filtros se descargaba toda la torta en cada revolución mediante soplado de aire.

Los filtros de tipo precapa son los más utilizados en la industria actualmente. Ello es debido a que recuperan mejor la sosa y con ellos se consigue una mayor sequedad de los lodos de cal que se dirigen al horno de cal, lo cual supone un ahorro de energía.

Una comparación de los dos tipos de filtros puede verse en la tabla 2.V.

TABLA 2.V

Comparación de los filtros utilizados en los lodos de cal (4).

	Precapa	Descarga completa
Sólidos entrada, % (recomendados)	25+35	30+35
Vacío, mm Hg	380-560	250-500
Velocidad tambor, s/r	20-30	60
Espesor de la torta, mm	3-6 *	25-37
Sólidos en el filtrado, %	0,2+0,5	1 ó mas
Sólidos en la torta, %	65-75	50-58
Capacidad, t/m ² /día	9,75-11,7	12,2-17,0

Actualmente de 13 a 19 mm



Con una extracción de agua adecuada, la reducción de sosa en un filtro de precapa está en el intervalo de 50 a 80 %, de tal modo que la sosa residual en la torta es de 0,5 a 1,0 % (como Na₂O). La temperatura ideal del agua de las regaderas es de 70 °C. Los sólidos de salida varían entre el 62 y el 75 %, siendo un valor común 70%. Deben efectuarse limpiezas periódicas con ácido sulfámico al 10% (o ácido clorhídrico pasivado). Ello es especialmente requerido cuando la formación de la torta es irregular.

Los lavados ácidos son seguidos de lavados con agua a presión (7 kg/cm²). Algunas fábricas tienen sistemas automáticos de lavado.

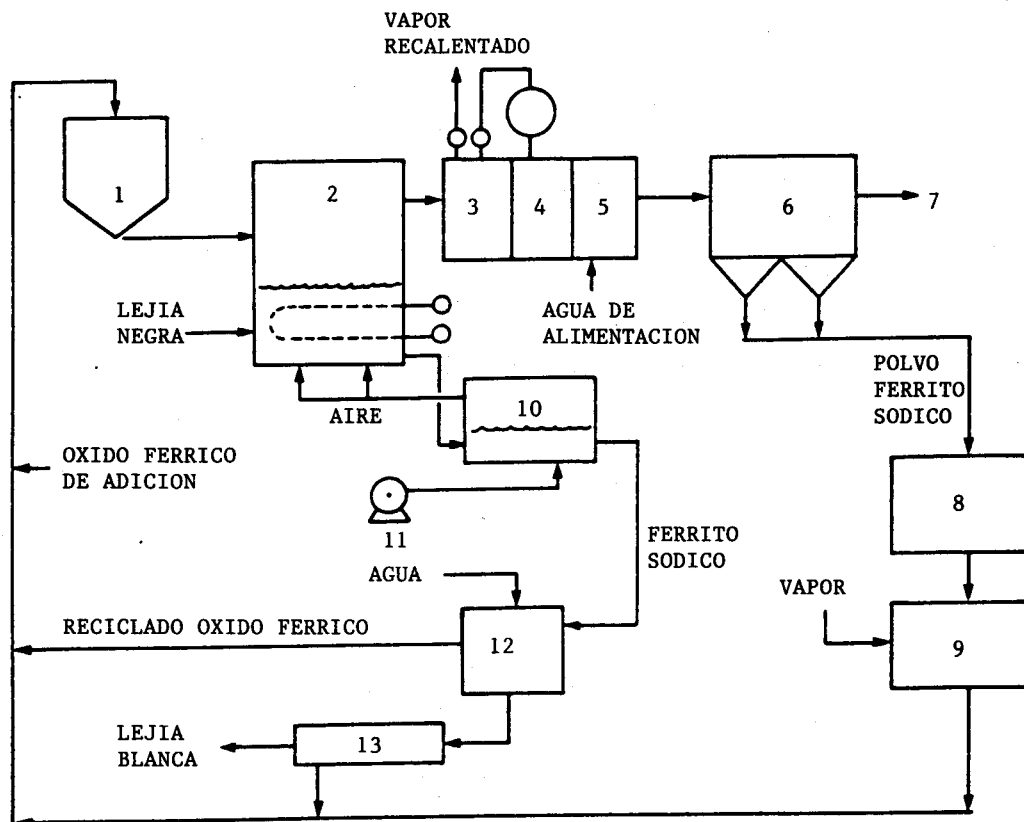
2.5. PROCESO DE CAUSTIFICACION DIRECTA

Este proceso (22,23) persigue la simplificación de la recuperación y, concretamente, la eliminación del sistema horno de recuperación-caustificación. Se le ha dado el nombre de DARS (direct alkali recovery system) y sería aplicable a procesos sosa-antraquinona. Fue patentado inicialmente por la TOYO Pulp Co. de Japón en 1.976 y posteriormente ha

sido perfeccionado (ahora con licencia Babcock & Wilcox).

Actualmente (1.986) se está instalando una planta en Australia (Burnie) que pasamos a describir.

El diagrama de flujo se muestra en la figura 2.23. La lejía negra producida en una cocción a contracorriente, sosa-AQ, es filtrada y después evaporada hasta un 65% de sólidos en evaporadores de múltiple

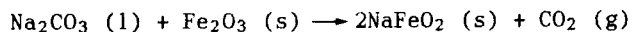


- | | |
|---|---------------------------------|
| 1 - Tolva de alimentación | 8 - Aglomeración |
| 2 - Combustión lecho fluidizado | 9 - Secado |
| 3 - Recalentador | 10 - Enfriador |
| 4 - Caldera | 11 - Ventilador de tiro forzado |
| 5 - Economizador | 12 - Lixiviación |
| 6 - Colector de polvo | 13 - Pulido |
| 7 - Al ventilador de tiro inducido y chimenea | |

FIGURA 2.23. Esquema de un proceso de caustificación directa (22,23)

efecto convencionales. La lejía resultante se quema en un reactor de lecho fluidizado de dos compartimentos a 1.000 °C, utilizando óxido de hierro (hematites) como material de lecho.

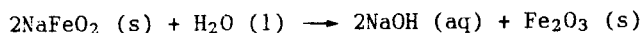
El material orgánico de la lejía negra es oxidado a CO₂ y el vapor de agua y el calor de reacción se utilizan para producir vapor de proceso sobrecalentado. Simultáneamente, el sodio en la lejía negra reacciona con el óxido de hierro reciclado para producir ferrito de sodio de alto punto de fusión (1.316 °C), siguiendo la reacción:



No se forma salino fundido. Los gases pasan desde los generadores de vapor a un filtro que recoge las partículas finas de ferrito.

Las partículas de ferrito se recirculan al lecho fluidizado después de una aglomeración en un "pelletizador", con objeto de mantener las partículas en unas dimensiones entre 1 y 3 mm.

Se añade óxido de hierro de reposición al reactor de lecho fluidizado para mantener un exceso del mismo sin reaccionar. El nivel del lecho se mantiene mediante eliminación de sólidos, que después de enfriados por contacto con el aire de combustión entrante, son enviados a un sistema de lavado o lixiviación a contracorriente, en donde el ferrito reacciona con agua para producir una solución de sosa cáustica concentrada (300 g/l NaOH) a alta causticidad (92 a 94 %).



Las partículas de ferrito lixiviadas, ahora óxido de hierro hidratado, son deshidratadas en un filtro de banda con vacío, conducidas a una tolva de almacenado y dosificadas al reactor de lecho fluidizado.

La sosa cáustica generada en la lixiviación es clarificada en centrifugas para eliminar las partículas de óxido de hierro y enviada al pasteado y blanqueo. Los lodos de óxido de hierro se mezclan con la lejía negra enviada al reactor.

La combinación del pasteado sosa-AQ con el sistema de recuperación DARS constituye una atractiva alternativa al proceso kraft.

En el presente estado de desarrollo, el horno DARS tiene una eficiencia térmica baja en comparación con la caldera de recuperación convencional. Ello es debido al agua que entra en el sistema con el óxido de hierro y a la pérdida de entalpía con el ferrito que deja el reactor. Parece que los ahorros que se producen en otros puntos de la fábrica de pastas compensan ampliamente la baja eficiencia del reactor de lecho fluidizado.

El proceso DARS evita el equilibrio de caustificación posibilitando la producción de lejía concentrada con una alta causticidad. El producto lixiviado es relativamente blando y la acción mecánica en el lixiviado debe ser minimizada para evitar la generación excesiva de finos.

Los niveles de aluminio y sílice en la lejía blanca DARS son más

altos que los hallados en una lejía convencional y se requiere alguna acción para evitar la formación de silico-aluminatos. El hierro, y en un menor grado el manganeso, se solubilizan en la lejía blanca DARS. Gran parte de este material precipita durante el almacenado y debe ser eliminado de las lejías antes de su utilización en la cocción.

Los minerales de hematites muestran una gran variación de impurezas, reactividad con el carbonato de sodio y niveles de sodio no lixiviables.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Dorris, G.M., Allen, L.W. "Physicochemical aspects of recausticizing". 1.986 Kraft Recovery Operations Seminar. Tappi.
- (2) Lindberg, H., Ulmgren, P. "The chemistry of the causticizing reaction -effects on the operation of the causticizing department in a kraft mill". Tappi Journal, vol. 69, n^o 3 (1.986), 126-130.
- (3) Lindberg, H., Ulmgren, P. "Equilibrium studies of white liquor preparation in kraft mills". Journal of Pulp and Paper Science, marzo (1.983), TR7-12.
- (4) Mehra, N.K., Cornell, C.F., Hough, G.W. "Cooking Liquor Reparation. Causticizing of sodium carbonate in green liquor", cap. 5 en Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes, Tappi Press (1.985).
- (5) Swartz, J.N. "Alkaline pulping". Cap. 9 en Pulp and Paper Manufacture, vol. I, McGraw-Hill (1.969).
- (6) Blackwell, B. "Increasing white liquor causticity by addressing the diffusion limitation". Pulp and Paper Canada, vol. 88, n^o 6 (1.987), T181-188.
- (7) Dorris, G.M., Allen, L.W. "The effect of reburned lime structure on the rates of slaking, causticizing and lime mud setting". Journal of Pulp and Paper Science, vol. 11, n^o 4 (1.985), J89-97.
- (8) Rydin, S., Haglund, P., Mattsson, E. "Causticizing of technical green liquors with various lime qualities". Svensk Papperstidning, n^o 2 (1.977), S4-58.
- (9) Rydin, S. "The kinetics of the causticizing reaction". Svensk Papperstidning, n^o 2 (1.978).
- (10) Campbell, A.J. "The effects of lime quality and dosage on causticizing and lime mud settling properties". Pulp and Paper Canada, vol. 86, n^o 11 (1.985), T320-324.
- (11) Campbell, A.J. "Factors affecting white liquor quality: Green liquor concentration, dregs concentration and lime dosage". Pulp and Paper Canada, vol. 82, n^o 4 (1.981), T121-126.
- (12) Kinzner, K. "Investigations of the causticization of green liquors", referencia tomada de (1) y (6).
- (13) Norma Canadiense, CPPA, Standard Method J.S. (1.951)
- (14) Norma Tappi T617 cm-84. "Analysis of lime".

- (15) O'Donnell, A.F., King, P.W. "The lime kiln in the kraft recovery cycle". *Appita*, vol. 23, nº 6 (1.970), 434.
- (16) Crouse, N.E., Stapley, C.E. "Dregs -their cause and effect". *Pulp and Paper Canada*, vol. 80. C/Convention (1.979), T93-98.
- (17) Keitaanniemi, O., Virkola, N.E. "Undesirable elements in causticizing systems". *Tappi*, vol. 65, nº 7 (1.982), 89-92.
- (18) Ferreira, A., Won, S., Fernandes, S.L., Pinto, J.M., "Produção de licor blanco. Part I." *O Papel*, julio (1.987), 51-61.
- (19) Swartz, J.N. y otros. Alkaline pulping. Cap. 9 en *Pulp and Paper Manufacture*, vol. I. McGraw Hill (1.969).
- (20) Swartz, J.N. y otros. Obtención de Pulpas Alcalinas. Cap. 9 en *Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel*, tomo I. C.E. Libby. Compañía Editorial Continental (1.969).
- (21) Información facilitada por Goslin-Birmigham, Inc. Alabama EE.UU. (1.986).
- (22) Maddern, K.N. "Mill-scale development of the DARS direct causticization process". *Pulp and Paper Canadá*, vol. 87, nº 10 (1.986), T395-399.
- (23) Matthys, Covey. "Direct alkali recovery system". *Seminar on comparative pulping processes*. Unido. Alejandría (1.986).

3. CALCINACION DE LOS LODOS DE CAL

3.1. INTRODUCCION

El proceso de caustificación produce lejía blanca a partir de lejía verde. Este proceso consume cal viva, CaO , y produce lodos de cal, principalmente CaCO_3 , como subproducto.

Para efectuar la caustificación se necesitan alrededor de 250 kg de cal viva por tonelada de pasta (1), cantidad cuya compra representa un coste considerable. Esto, unido al crecimiento del tamaño medio de las industrias de pasta kraft, planteaba un serio problema de aprovisionamiento de materia prima, además de la dificultad que supone el almacenamiento de los lodos de cal.

Así pues, la mayoría de las fábricas que utilizan en la actualidad el proceso al sulfato incluyen la planta de calcinación de los lodos de cal, cuyo objetivo es convertir el carbonato cálcico en óxido de calcio para su reutilización en el proceso de caustificación.

Aunque la incineración de carbonato cálcico es uno de los procesos químicos más antiguos que se conocen, la calcinación del lodo de cal generado en el ciclo de recuperación de una fábrica kraft presenta algunos problemas especiales, debido a que la alimentación se hace en húmedo, a que contiene sodio residual, a la necesidad de producir una cal que exhiba una elevada reactividad en la reacción de caustificación y buenas propiedades de sedimentación en la clarificación subsiguiente. La calidad de la cal producida para las etapas de apagado y caustificación está ampliamente determinada por las condiciones de operación en el sistema de calcinación.

Como se ha comentado en el capítulo precedente, los lodos de cal deben ser procesados, separados, lavados y filtrados antes de entrar en el calcinador, con el fin de recuperar la mayor parte de la lejía blanca que acompaña al lodo, oxidar el Na_2S residual e incrementar su sequedad. Se pretende con esto limitar las emisiones de TRS a la atmósfera, asegurar que el producto contiene un alto porcentaje de CaO activa ("lime availability") y una alta reactividad.

Si las operaciones de lavado y filtración de los lodos se han realizado adecuadamente, el producto que alimenta al calcinador tendrá un porcentaje en sólidos superior al 70%, un contenido en sodio total inferior al 1% de los sólidos (preferiblemente menor que 0,5%) y un Na_2S residual inferior a 50 mg/kg de sólidos.

El lodo de cal seco es un polvo muy fino, similar al de talco. Para obtener un producto utilizable, el calcinador no sólo debe secar y calentar el lodo para liberar el CO_2 , sino que también debe aglomerar el

polvo en nódulos para que el producto pueda ser posteriormente manipulado.

La clave para conseguir una operación estable de apagado y caustificación es la utilización de una cal uniforme y reactiva. Normalmente, cuando la cal no apaga fácilmente se intenta remediar utilizando un exceso de cal (overlime), pero esto da como resultado una lejía blanca menos clara y contribuye a la formación de incrustaciones en los tamices de extracción de lejías y superficies de calentamiento en los digestores.

La cal más reactiva es la obtenida a temperaturas de calcinación moderadamente bajas y durante un periodo de tiempo mínimo. El producto resultante es poroso, de tamaño de partícula uniforme y libre de terrones.

Recíprocamente, una calcinación excesiva, una elevación de temperatura demasiado rápida, tiempos y temperaturas de calcinación variables y muy altos producen una cal más densa, menos porosa, que apaga lentamente y produce calor sólo gradualmente con una menor elevación de temperatura.

Cuando se producen condiciones oscilantes, amplias variaciones en la temperatura de calcinación, el producto resultante oscila entre las calidades sobrequemada (overburned) e infraquemada (underburned). La primera da lugar a una mayor cantidad de partículas ("grits") junto con las cuales se produce una mayor pérdida de cal y, generalmente, a un menor contenido en CaO activo; la segunda presentará más material no calcinado, especialmente en el centro de los aglomerados (pellets).

En definitiva, se puede obtener una cal con propiedades óptimas para la caustificación si la operación en el horno de cal es completamente estable, si el producto no está completamente quemado y aún contiene una pequeña cantidad de CaCO_3 residual. El nivel óptimo de CaCO_3 residual varía con las particulares condiciones de cada sistema, pero normalmente es inferior al 5%.

Desgraciadamente, un calcinador no opera en un entorno independiente. Todas las operaciones unitarias previas a este proceso contribuyen a inestabilizarlo. Por ejemplo, la variación en la tasa de reducción en la caldera de recuperación, un control inadecuado de la densidad de la lejía verde, la acumulación de partículas inertes en el sistema, o la calidad de la cal recalcinada, pueden alterar tanto la calidad como la cantidad de lodos alimentados al calcinador y la calidad del producto obtenido.

La cantidad de lodos producida y manipulada varía considerablemente para la misma producción de pasta, dependiendo de la alcalinidad de la lejía y de la sulfidez. El volumen de lodos determina el tamaño del equipo, los gastos de operación para su calcinación y los costes de los productos químicos de aporte.

Para la misma conversión en el apagador, la cantidad de lodo producida depende de la reactividad de la cal, de la fracción de óxido de calcio activo presente (lime availability) en el producto obtenido

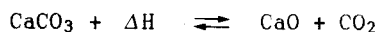
del calcinador y de la cantidad de sólidos reciclados desde los lavadores de gases. Sólo estas consideraciones podrían cambiar la carga total de lodos hasta en un 20%, necesitando un mayor equipo de separación sólido/líquido y causando mayores pérdidas de sodio y costes de combustible más elevados para la calcinación.

Otras cuestiones importantes son la eliminación de partículas inertes (dregs) y el sistema de lavado. Si la eliminación de partículas no es eficiente, el porcentaje de CaO obtenido disminuirá, puesto que el contenido en inertes va creciendo a medida que los sólidos de los lodos se reciclan. Además, como las partículas inertes son difíciles de filtrar, la capacidad de los filtros disminuye mientras que la humedad de la torta de lodos se incrementa. Esto impone una carga adicional de calor en el calcinador.

Para la calcinación de los lodos de cal se utilizan ampliamente los hornos de cal rotatorios y más recientemente los calcinadores de lecho fluidizado. Ambos tipos de unidades se discutirán con detalle en este capítulo. Debido a la naturaleza finamente pulverulenta del precipitado de carbonato cálcico que se da en la industria de pastas, otros tipos de calcinadores no se han mostrado efectivos a pesar de su uso frecuente en otros procesos de calcinación.

3.2. CALCINACION DEL CARBONATO CALCICO

La reacción de calcinación del carbonato de calcio es (1):



donde

$$\Delta H = \text{calor de reacción} = 1768 \text{ kJ/kg de CaCO}_3$$

Una característica a veces pasada por alto es que la reacción de caustificación es reversible, es decir, a concentraciones de CO₂ en fase gas suficientemente altas la reacción se desplaza hacia la izquierda. El proceso de calcinación requiere calor y en todos los calcinadores industriales este calor es suministrado por combustibles que contienen carbonb, tales como el fuel-oil, gas natural, carbón, coque de petróleo, madera, etc. Como resultado, durante la calcinación la cal está expuesta

°C. Finalmente, es necesario calentar el polvo calcinado a temperaturas algo superiores, alrededor de 926 °C. A estas temperaturas, los compuestos de sodio presentes en el lodo de cal provocan la aglomeración de partículas individuales de polvo secas, que se unen entre sí para formar nódulos mayores de aproximadamente 3 a 6 mm de diámetro.

A temperaturas superiores, los nódulos también comienzan a sinterizar, produciéndose una reducción de la porosidad interna. Esta sinterización puede retardar la reacción de la cal obtenida en la calcinación con la lejía verde en el apagador.

Un horno de cal se puede dividir en tres zonas distintas: Evaporación, Pre calentamiento y Calcinación. Empezando por la zona de alimentación fría, el sistema de cadenas comprende la zona de evaporación. La zona de pre calentamiento alcanza en su final la temperatura de calcinación. En la zona de calcinación se completa la conversión química final y tiene lugar la combustión del fuel. El diseño del sistema de cadenas, horno y refractarios en cada zona, debe hacerse para conseguir un buen funcionamiento en cada caso.

Los hornos modernos son operados a 1.100 °C pero los más cortos tienen que alcanzar 1.300 °C. En este caso el peligro de calcinado completo (dead-burning) se incrementará, produciéndose cambios en la estructura del óxido, que conducen a una menor reactividad en el proceso de apagado.

El control del proceso de calcinación a elevadas temperaturas es más difícil, resultando en posibles sobrequemados, bajo porcentaje en CaO activo y baja reactividad. Para cada tipo de alimentación debe determinarse la relación adecuada tiempo-temperatura mediante el ajuste de la temperatura, velocidad del horno o tiempo de retención.

En función de las dimensiones y de la carga del horno y el equipo de recuperación e instalaciones utilizadas, los gases de combustión salen a 150-350 °C y la cal viva a 800-1200 °C. Estas pérdidas de calor, juntamente con la radiación, son alrededor del 40% del calor de combustión total, que está algo por encima de 2.000 Mcal por tonelada de cal viva ó 0,2 t de fuel. El restante 60% se divide de forma aproximadamente igual entre la descomposición del carbonato a óxido y el calentamiento y evaporación del agua contenida en los lodos de cal.

El producto de salida del calcinador contiene CaO, algo de CaCO₃ residual y pequeñas cantidades de compuestos de Na, Al, Si, Fe, Mg, etc. Su porcentaje de cal viva es una medida de la fracción de CaO activo presente. En una operación normal, el porcentaje de constituyente activo oscila entre 85 y 95%, mientras que el CaCO₃ residual supone el 1-5%. El contenido en CaO activo depende principalmente de los compuestos antes citados presentes en los lodos de cal, mientras que el carbonato residual depende más directamente de las condiciones del calcinador. Por consiguiente, el funcionamiento del horno queda mejor reflejado por el carbonato residual que por el porcentaje de CaO en el producto de salida.

3.3. EL HORNO DE CAL ROTATORIO

Durante muchos años, el horno de cal rotatorio ha sido el método principal de calcinar los lodos de carbonato cálcico en la industria de pastas kraft.

El primer horno de cal experimental se erigió en Suecia en 1905 (2), pero los mayores desarrollos tuvieron lugar en América después de 1935 y en Europa después de 1950. Estos hornos operan siguiendo los mismos principios que los hornos rotatorios de cemento e incluyen cadenas de acero para la recuperación de calor.

Los primeros hornos tenían dos soportes y eran relativamente pequeños -1,8 a 2,4 m de diámetro y de 30 a 40 m de longitud-. Estos hornos no tenían cadenas y la alimentación era a un contenido en sólidos del 40%. El gasto energético podía ser de hasta 21 GJ (5.000 Mcal) por tonelada producida (3). El horno de cal es el principal consumidor de energía en la operación de recaustificación y de hecho es un gran consumidor de energía en el conjunto de la fábrica de pasta. La energía consumida se sitúa entre 1,3 y 3,4 GJ/t de pasta. Bajo las mejores condiciones se requieren alrededor de 5,9 GJ para producir 1 t de cal viva (99%) y la mayoría de fábricas utilizan más energía (4).

La primera instalación de cadenas se realizó en 1930 y mejoró sensiblemente la economía de combustible. La industria de cemento ha sido la pionera en la utilización de estos hornos rotatorios. Los actuales hornos tienen tres o más soportes y con el aumento de los costos de combustible se vio la importancia de su longitud.

En la Tabla 3.I se muestran las instalaciones de hornos en EE.UU. y Canadá.

Se han realizado importantes progresos en la construcción mecánica de los hornos rotativos. Ya en 1930 se pasó de un diseño roblonado a uno soldado, la construcción se simplificó y se mejoró la utilización de refractarios. Las prestaciones mecánicas (soportes, cojinetes, etc.) han mejorado. Finalmente, la utilización de ordenadores ha servido para hacer análisis rápidos y exactos de cada horno en vistas a su diseño óptimo.

TABLA 3.I

Hornos de cal instalados en EE.UU. y Canadá (3).

Número de soportes	Antes de 1945	De 1945 a 1964	De 1965 a 1978
Dos soportes	98	47	16
Tres o más soportes	2	93	94

Así pues, hoy la mayoría de fábricas que utilizan el proceso al sulfato incluyen los hornos de cal o algún otro medio de recuperación, que convierten el carbonato cálcico en óxido de calcio.

En la selección de un horno rotativo existen diversas opciones en cuanto a dimensiones. Una opción puede ser un diámetro grande con una longitud relativamente corta o, para la misma producción, un diámetro más pequeño con una longitud más grande. Ambos hornos tendrían el mismo volumen interior. La calidad de la cal viva producida dependerá de cómo se efectúe el quemado así como su control en relación a una alimentación uniforme, temperatura de operación y velocidad del horno o tiempo de retención.

La Tabla 3.II que se da a continuación incluye los resultados esperados de tres hornos de diferentes medidas, cada uno con la misma capacidad nominal de 170 t/día de producción.

TABLA 3.II

Consumos de fuel comparativos para hornos de la misma capacidad con diferentes longitudes (3).

Tamaño del horno	Relación longitud/diámetro*	kcal/kg producido
3,51 x 59,4 m	18,5 : 1	2.611
3,20 x 73,15 m	25 : 1	2.389
3,05 x 82,3 m	30 : 1	2.264

* Los diámetros son interiores

En esta Tabla la humedad de entrada es del 35%, la riqueza o porcentaje de CaO en el producto se toma como el 90% y el combustible es fuel del tipo Bunker C. Esta Tabla muestra la economía conseguida con un horno con una relación longitud diámetro 30 : 1 (en este caso 3,05 m de diámetro y 82,3 m de longitud).

Por otro lado, también se puede ver en la Tabla 3.III como los grandes hornos requieren comparativamente menos combustible que los pequeños.

3.3.1. Variables en la calcinación

3.3.1.1. Tiempo de retención, pendiente y velocidad

Un tiempo de retención adecuado en el horno rotatorio es de una importancia primordial. El tiempo de retención está determinado por la pendiente del horno y la velocidad de rotación. Las pendientes que se usan son de 2 a 4% (1,2° a 2,4°) y las velocidades de rotación de 0,5 a 1,5 rpm. Una buena relación velocidad/pendiente debe estudiarse en cada caso. La experiencia indica que para una buena calcinación se necesita

Tabla 3.III

Valores de combustible necesarios para hornos de diferente tamaño y longitud (3).

Tamaño del horno	Producción diaria, t	kcal/kg producido
2,44 x 68,6 m	77,3	2.361
3,05 x 82,3 m	154,5	2.264
3,81 x 100,6 m	309,0	2.166

un tiempo de retención de 120 a 170 min. Con objeto de transferir más calor al material lo ideal es crear un movimiento de cascada o rodillo, más que un movimiento de deslizamiento. En el diseño de hornos la velocidad de rotación y la pendiente deben ser tales que se consiga el tiempo de retención necesario para que se permita una completa calcinación del material. Una velocidad periférica de 10,5 m/min parece lo más deseable.

El tiempo de retención es directamente proporcional al ángulo de reposo del material y a la longitud del horno e inversamente proporcional al diámetro interior del horno, velocidad de rotación y pendiente.

La fórmula utilizada por el "Bureau of Mines" de los EE.UU. para la determinación de la velocidad de rotación para un tiempo de retención determinado es:

$$N = \frac{1,77 \times \sqrt{\phi \times L}}{S \times D \times T}$$

Siendo:

- N = Velocidad de rotación en rpm
- ϕ = Ángulo de reposo
- L = Longitud del horno en m
- S = Pendiente en grados
- D = Diámetro interior en m
- T = Tiempo de retención en min

El ángulo de reposo de los lodos de cal se toma como 35°.

S para diferentes pendientes:

- S = 1,79° a 3,13%
- S = 2,39° a 4,17%
- S = 2,98° a 5,21%

3.3.1.2. Efecto de las impurezas

La alimentación, que nunca llega a ser del 100% de CaCO_3 , siempre tiene impurezas en cantidad variable, dependiendo de cada fábrica (3). Si estas impurezas pueden ser controladas a un mínimo uniforme, la operación del horno de cal será mucho más eficiente. Las impurezas en exceso tienen tendencia a formar anillos en el interior del horno, lo que no sólo hace disminuir la producción y la eficiencia, sino que puede producir paradas del horno para su limpieza. Las impurezas que causan mayor dificultad son las de sodio que, cuando están presentes en una cantidad excesiva, inevitablemente causan la formación de anillos en la zona de descarga debido a su bajo punto de fusión. Otras impurezas que tienen tendencia a fomentar los anillos son Al_2O_3 , Fe_2O_3 y SiO_2 . La introducción de estas impurezas puede hacerse de diversos modos, pero la principal causa es la utilización de piedra caliza de reposición. La cal libre puede también causar problemas de operación y exceso de polvo. Por tanto es imperioso que el apagado y la caustificación estén rigurosamente controlados para convertir la máxima cantidad de cal en NaOH y CaCO_3 .

Según un autor (1), el contenido en carbonato cálcico sobre sustancia seca es de alrededor de 90-93%, siendo el resto 1-2% de SiO_2 , 2-3% Na_2O y 1-3% CaO .

3.3.1.3. Efecto de la humedad

Normalmente, en los modernos hornos de cal la cantidad de humedad en la alimentación raramente excede del 40% y, en algunas instalaciones, puede ser del 28% o menos (3). En los hornos antiguos la humedad llegaba hasta el 50%, lo que necesariamente conducía a un mayor consumo de fuel por unidad producida. Considerando que el calor de vaporización del agua es de 538 kcal/kg, teniendo en cuenta que hay que adicionar el calor necesario para llegar al punto de ebullición más el recalentamiento del vapor de agua formado, el consumo de calor es de unos 670 kcal/kg de agua. Por esta razón, es importante, desde el punto de vista económico, reducir el contenido de humedad en la alimentación hasta el límite práctico más bajo posible.

La Tabla 3.IV muestra la influencia del grado de sequedad de los lodos en el consumo de calor.

El consumo de energía depende también de las condiciones del fango de cal (4). Si las partículas no se eliminan en el clarificador de lejía verde, los sólidos en la torta del filtro pueden decrecer entre el 5 y el 6%, lo que incrementa el consumo del horno en 580 MJ/t de cal viva.

3.3.2. Balances de calor y perfiles de temperatura

La reacción básica en el horno de cal está de acuerdo con la siguiente ecuación:

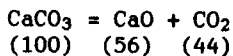


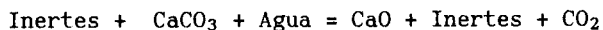
TABLA 3.IV

Consumo de energía en función de la sequedad de alimentación (3).

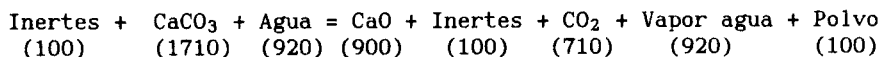
Sequedad, %	60	65	70
Temperatura humos salida*, °C	204	232	260
kcal/kg cal producida	2389	2264	2139

* Nótese como la temperatura de los humos a la salida aumenta cuando el contenido en agua de alimentación disminuye.

Como ya se ha comentado, existen impurezas en el lodo alimentado y no todo el CaCO_3 es transformado en CaO . Si estas impurezas y el CaCO_3 no convertido se consideran inertes, se puede escribir una nueva ecuación:



Con el flujo de humos del horno se descargan partículas de polvo y el lodo de cal alimentado contiene agua. Por consiguiente, la ecuación final para un balance de masa se puede dar del siguiente modo:



Los valores mostrados entre paréntesis son kg para una tonelada de producto obtenido del horno, suponiendo que los inertes no se transforman, una pérdida de polvo del 10% del producto y que la sequedad de los lodos de cal alimentados es del 65%.

En la Tabla 3.V se muestra un balance de calor para un horno de 3,05 x 82,3 m.

Los balances de masa y energía para un horno de cal dependen de su longitud y diámetro, disposición de los refractarios, la cantidad de cadenas y si está equipado con enfriadores del producto.

En la Fig. 3.1 se representan los perfiles de temperatura para el gas (y la llama) y el conjunto de los sólidos en función de la distancia a lo largo del horno, para dos combustibles, fuel oil y gas natural, en un horno de 2,44 x 76 m (6). A partir del perfil de temperaturas de los sólidos se pueden conocer fácilmente las zonas en el horno. La zona de secado (que no corresponde exactamente a la sección de cadenas) es la región en la que la temperatura de los sólidos es constante a un valor en torno a 80 °C (175 °F) que corresponde a la temperatura del termómetro húmedo en esta región. La temperatura de los sólidos en la zona de calcinación se mantiene constante a alrededor de 800 °C, aunque la temperatura superficial del lecho de sólidos puede ser hasta 275 °C superior a la de calcinación. La sección de cadenas comienza a unos 3m

Tabla 3.V

Balance de calor para un horno de 3,05 x 82,3 m (3).

Condiciones:	Producción, 154 t/d	Combustible: Bunker "C"
	Humedad, 35%	Vel. viento, 5 km/h
	Temp. producto, 980 °C	90% CaO en producto
	" humos salida, 230 °C	Refractarios 150 mm esp.
	Exceso de aire, 10%	Buena calidad alimentac.
	Temp. ambiente, 16 °C	Alimentación uniforme

Fase de intercambio de calor	kcal/kg producto
Evap. y calentamiento hasta 230 °C	670
Calor del producto	227
Calor de disociación	695
Calor en el CO ₂	38
Calor en el polvo	6
Pérdidas por radiación*	283

Calor neto total	1919
Calor en los productos de combustión	345

Calor bruto total**	2264

* Las pérdidas por radiación están calculadas para una velocidad del viento de 5 km/h y temperaturas de la carcasa de: 27 m a 205 °C; 27 m a 121 °C y 27 m a 94 °C.

** Si al horno se integra un enfriador de tubos para enfriar la cal hasta unos 300-370 °C, se pueden ahorrar unos 137 kcal/kg de producto, de modo que el calor bruto total sería de 2127 kcal/kg de cal producida.

del extremo frío y finaliza en un lugar caracterizado por un cambio brusco de la pendiente del perfil de la temperatura del gas. La llama comienza en el extremo caliente del horno y acaba en la mitad de la zona de calcinación. Para este horno de 2,44 x 76 m alimentado con fuel oil, las localizaciones exactas son:

Zona de postcalentamiento	0 - 1,5 m
Zona de calcinación	1,5 - 24,7 m
Zona de calentamiento	24,7 - 56,4 m
Zona de secado	56,4 - 71,6 m
Región de llama	0 - 12,2 m
Sección de cadenas	64,9 - 73,1 m

Se pueden hacer varias observaciones de estos perfiles de temperaturas:

1. La temperatura máxima de la llama es siempre próxima pero menor que 1650 °C.
2. La zona de calcinación comienza siempre fuera de la zona de llama.

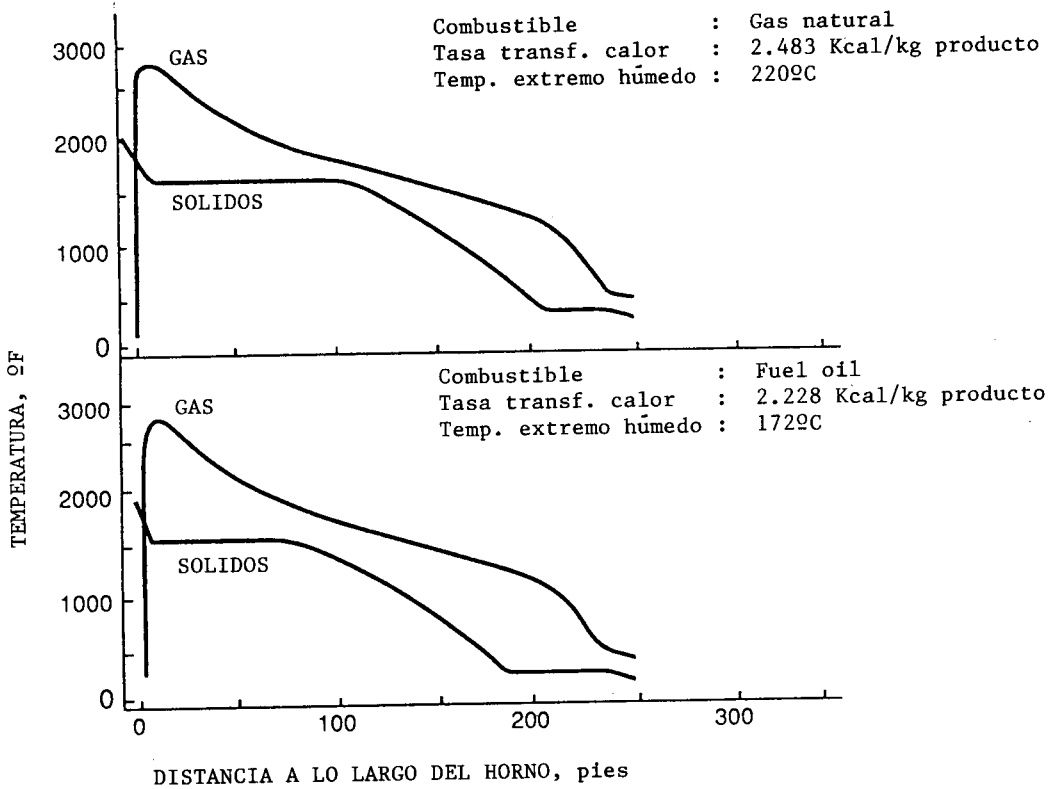


FIGURA 3.1. Perfiles de temperaturas para un horno de 2,44 x 76 m que produce 90 t/d de cal (6).

3. La sección de cadenas ocupa una fracción muy pequeña de la longitud del horno.
4. La temperatura de los gases de salida cuando se quema fuel oil, con las demás condiciones idénticas, es siempre inferior, en más de 50 °C, que para el gas natural.
5. La pendiente de la temperatura del gas en la zona de cadenas es mucho mayor que en el volumen abierto del horno, lo que muestra el efecto del área superficial de las cadenas en la tasa de transferencia de calor.
6. Normalmente, la zona de secado es la más corta del horno.
7. La zona de calcinación ocupa de un tercio a la mitad de la longitud del horno.
8. La zona de calcinación es siempre mucho más corta para el fuel oil que para el gas natural.
9. La zona de secado puede ser bastante larga para el fuel oil. Condiciones que proporcionan sólidos secos fuera de la sección de cadenas cuando se utiliza gas natural pueden producir un

- lodo húmedo con el fuel oil.
10. La tasa de transferencia de calor es siempre casi 1,16 MJ/t de CaO menor con fuel oil que con gas natural, bajo las demás condiciones idénticas.
 11. Un hecho no mostrado en la figura es que el caudal volumétrico del gas de salida en el extremo frío del horno es siempre casi 25% menos con fuel oil que con gas natural, bajo las demás condiciones idénticas.

La diferencia en el funcionamiento entre el fuel oil y el gas natural se debe a dos cosas: La más alta temperatura de llama y la mayor luminosidad de la llama del fuel oil. Este combustible produce una llama más caliente que el gas natural bajo la mayoría de circunstancias. Además, las llamas del fuel oil son intensamente luminosas, con una emisividad casi tres veces la de las llamas del gas natural. Ambas características mejoran la transferencia de calor y, por consiguiente, incrementan la eficiencia y la capacidad cuando se quema fuel oil en el horno.

El diseño óptimo del horno es diferente según se utilice fuel oil o gas natural, y esto es particularmente real para la sección de cadenas. En la Fig. 3.6 se puede observar la influencia del área superficial total de las cadenas sobre el comportamiento del horno.

Ultimamente se han realizado muchos esfuerzos para reducir la energía utilizada en el horno de cal (4). La cantidad de energía consumida depende de variables que incluyen: mezcla de aire-combustible, perfil de temperatura, temperatura del aire de salida, eficiencia de calcinación y pérdidas por radiación. Ya se ha visto como la sequedad de los lodos a la entrada es un factor muy importante.

La mejora de la deshidratación previa al quemado, un mayor aislamiento del horno, un sistema de cadenas más eficiente, una mayor altura de las constricciones de los refractarios en el horno y la instalación de post-enfriadores son algunos de los pasos que se han dado para mejorar la eficiencia térmica de la operación de calcinación del carbonato cálcico. Hay que significar que los beneficios derivados de estas medidas no son aditivos, ya que cada mejora baja la temperatura de operación del horno y reduce los ahorros de combustible que pueden ser conseguidos por sucesivas mejoras.

Una fábrica de EE.UU. fue capaz de reducir sus requerimientos de energía por t de producto desde 8,6 a 5,7 GJ. Las reducciones conseguidas, que se muestran en la figura 3.2 (5), se distribuyen del siguiente modo:

Aislamiento del horno, ahorro	0,96 GJ
Aumento de los sólidos de carbonato cálcico, ahorro	0,90 GJ
Instalación de enfriadores de la cal, ahorro	0,57 GJ
Bajada de la temperatura de salida de gases, ahorro	0,38 GJ
Recuperación de partículas secas gases salida, ahorro	0,09 GJ

En esta fábrica, el % de sólidos a la entrada del horno es de más de 70%, pero se tuvo que eliminar la sílice antes de que se pudiera llegar a ello. Los enfriadores a la salida se utilizan para precalentar

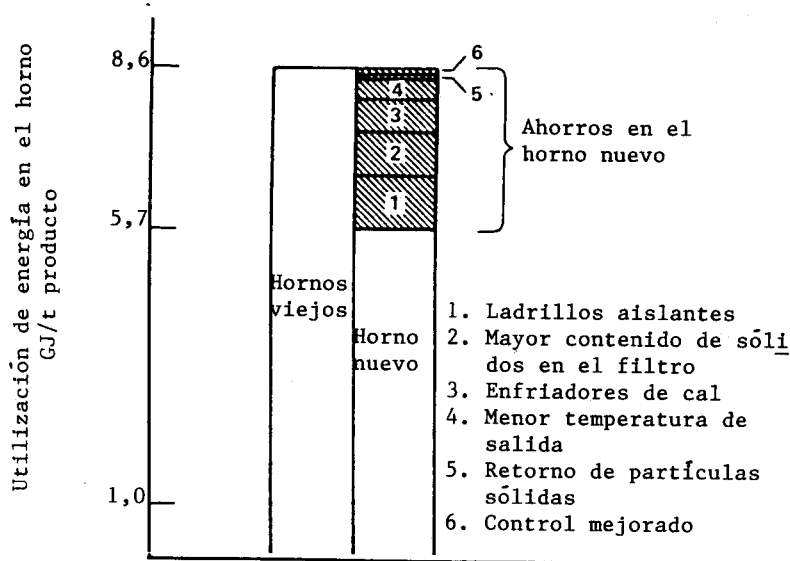


FIGURA 3.2. Utilización de energía en el horno de cal (5).

el aire de combustión a 260 °C. El horno tiene una relación longitud/diámetro 29:1, lo que permite una temperatura de salida baja (150-175 °C).

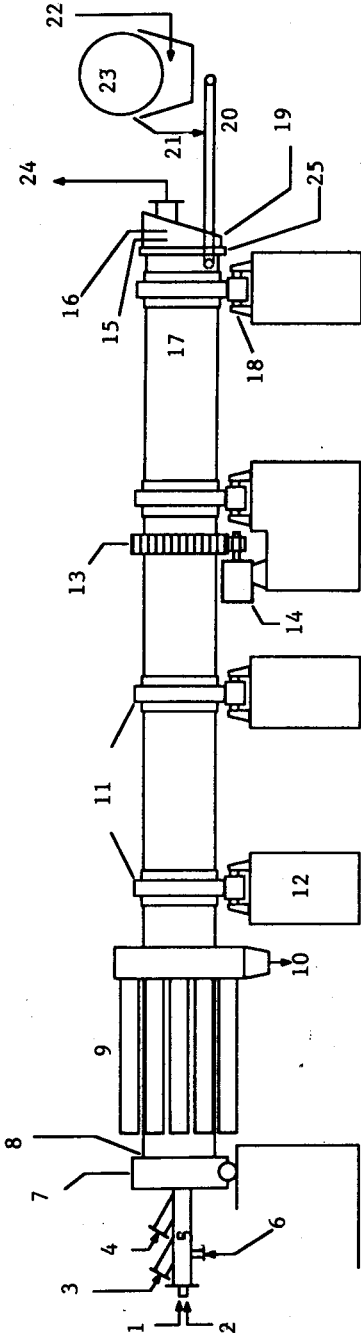
Una fábrica de EE.UU. ahorró 37% de su costo de fuel instalando un nuevo filtro de fangos y un nuevo horno de cal, ambos sustituyendo unidades más pequeñas. Esto hizo posible incrementar el contenido en sólidos de 50-60% a 70% o más.

La no conversión del CaCO_3 en CaO puede dejar hasta el 20% de CaCO_3 en la cal viva. Esto incrementa el costo energético. Se puede utilizar un aparato simple para determinar la cantidad de CaCO_3 en la cal y emplear los resultados de esta determinación para ajustar la temperatura adecuada. Los medidores de oxígeno pueden reducir el consumo de fuel.

3.3.3. Componentes y accesorios de un horno de cal

En las Figs. 3.3 y 3.4 se ilustran respectivamente un diagrama esquemático de un horno de cal moderno con sus diversos componentes y las características internas (6).

Quemador. En al Fig. 3.5 se muestra un quemador mixto de gas y fuel-oil. Cuando se utiliza gas natural, el fuel se emplea cuando hay cortes temporales de gas. Desde el punto de vista del combustible, el quemador debe estar construido de modo que produzca una llama larga que transmita el calor al material, abarcando una longitud considerable de la zona de descarga del horno. Esto es de gran importancia para evitar sobrequemados y suministrar una cal de alta reactividad.



- | | | |
|--------------------------------------|---|---|
| 1. Fuel oil | 10. Descarga del producto al triturador y tolva de cal caliente | 18. Rodillo soporte |
| 2. Vapor atomizador | 11. Anillos de conducción | 19. Recinto de alimentación |
| 3. Combustible sólido | 12. Pilar | 20. Alimentador de cinta |
| 4. Aire primario | 13. Rueda dentada | 21. Alimentación de lodos |
| 5. Quemador | 14. Motor de accionamiento y reductor | 22. Lodos de cal del tanque de almacenado |
| 6. Gas natural | 15. Medida del oxígeno en extremo húmedo | 23. Filtro de lodos de precapa |
| 7. Cámara de combustión | 16. Temperatura extremo húmedo | 24. Gas de salida al ventilador de tiro inducido y lavador de polvo |
| 8. Sello de aire | 17. Sección de cadenas | 25. Sello de aire |
| 9. Enfriadores satélite del producto | | |

FIGURA 3.3. Diagrama esquemático de un horno de cal rotativo moderno (6).

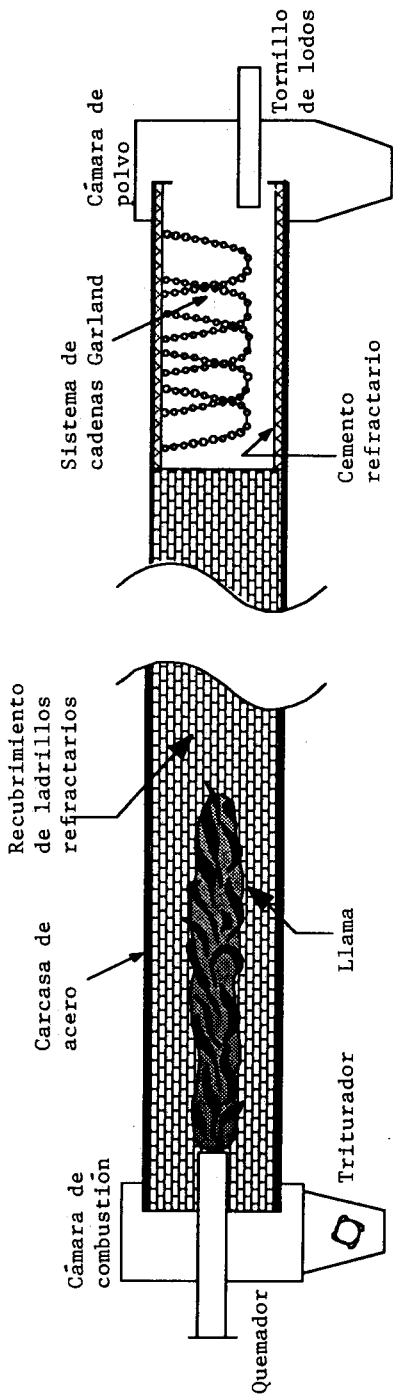


FIGURA 3.4. Características internas de un horno de cal rotativo (6).

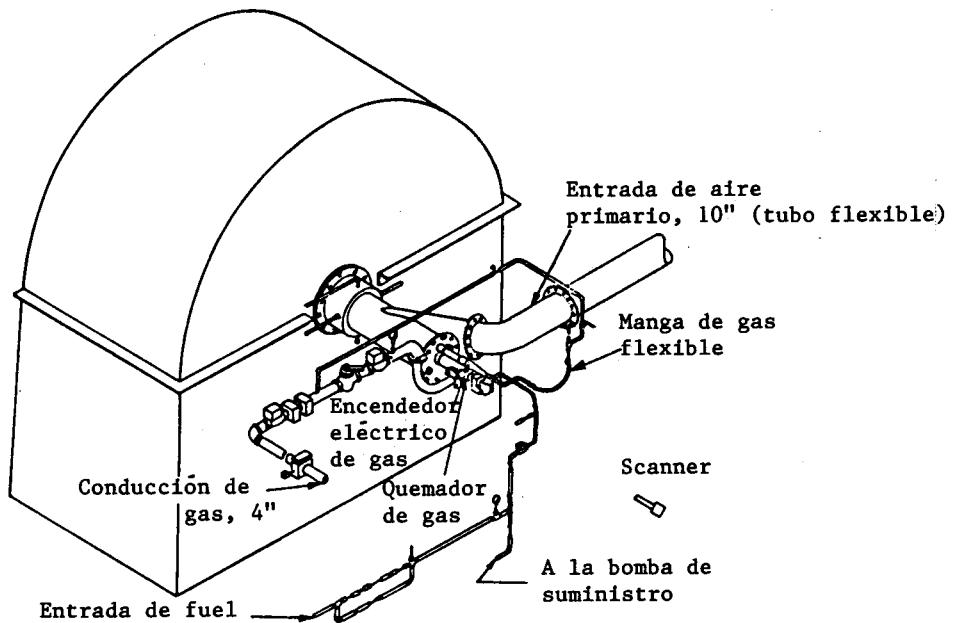


FIGURA 3.5. Quemador mixto de gas y fuel oil (3).

El quemador y la llama juegan un papel importante en la capacidad de producción del horno, su eficiencia y la calidad del producto, así como en la vida de servicio de los refractarios. Como con cualquier equipo de intercambio de calor mediante llama, a mayor temperatura de la llama mayor capacidad de producción y eficiencia. Sin embargo, una temperatura demasiado elevada causa daños en los refractarios y un producto sobrequemado, de baja reactividad. Las llamas muy cortas son demasiado calientes y causan daños en los refractarios y una cal sobrequemada, mientras que las llamas muy largas causan pérdidas en producción, en eficacia y pérdidas de control de la calidad en el producto. Una llama compacta, de longitud media, de aproximadamente tres veces el diámetro del horno, es la mejor solución de compromiso entre la eficiencia y la vida de servicio de los refractarios. En ningún caso, la llama debe tocar los refractarios (6).

El quemador debe ser externamente ajustable de modo que se pueda variar la forma de la llama, y los ventiladores de aire primario y secundario deben tener amplios márgenes de seguridad en relación con las características de volumen y presión, de modo que las proporciones relativas de aire primario y secundario puedan ser alteradas para obtener la llama más adecuada. Tanto el ventilador como los quemadores deben ser adecuados para no limitar la capacidad del horno. Si se utiliza gas y el quemador está adecuadamente construido, la variación de llama es relativamente más fácil y se pueden obtener casi todas las

longitudes de llama que se deseen.

Cámara de combustión. En los hornos rotatorios la cámara de combustión va montada sobre ruedas y es necesaria para cerrar la boca de descarga del horno. La caperuza de cierre incorpora unas aberturas de inspección e instrumentación y está provista de la inserción para el quemador. Debe tener también una puerta de limpieza frontal. Es deseable que la caperuza sea lo bastante profunda como para poder incorporar una puerta lateral de tamaño adecuado para que pueda entrar y salir un hombre fácilmente. Esta entrada es de enorme valor a la hora de acceder al horno, si su mantenimiento interior es necesario, ya que elude la necesidad de eliminar las líneas de combustión y evita la retirada de la caperuza mediante el mecanismo de rodillos sobre la que va montada.

Accionamiento del horno. El accionamiento del horno está localizado próximo al anillo de empuje para mantener una relación adecuada entre el engranaje principal y el piñón conductor, teniendo en cuenta la expansión o contracción de la carcasa. El piñón de engranaje está montado y conectado a un eje de un reductor de engranajes que gira a velocidad lenta. El eje de velocidad elevada del reductor está conectado a un motor eléctrico mediante una correa de transmisión, proporcionando una gran flexibilidad en el caso de que se requiera un cambio de velocidad.

Es conveniente disponer de un motor auxiliar de gasolina equipado con batería, generador y arranque eléctrico en el caso de falta de fluido eléctrico, para prevenir deformaciones de la estructura del horno. Se recomienda que el motor auxiliar se arranque cada día para asegurar su perfecto funcionamiento cuando sea necesario.

El horno debe disponer de un accionamiento de velocidad variable que se pueda ajustar fácilmente a la velocidad ideal. Ello permite alcanzar una producción máxima con un mínimo consumo.

Quando se para un horno debe mantenerse en movimiento para prevenir la deformación de la estructura del cilindro y permitir el relajamiento de las tensiones de contracción sobre los rodillos de soporte. El horno debe girar continuamente hasta estar totalmente frío, accionando el motor principal o auxiliar a bajas velocidades, siempre que sea posible.

Un programa de enfriamiento de un horno podría ser el que se describe:

- a. Girar durante 5 min con el motor auxiliar y después parar.
- b. Giro de 180° a intervalos de 5 min durante una hora
- c. " " " " " 10 min " " "
- d. " " " " " 30 min hasta el enfriamiento.

El horno está soportado por unos rodillos sobre los que se apoya un anillo solidario al horno. Es importante que los soportes de los rodillos sean autoajustables, de tal modo que exista un alineamiento perfecto entre anillo y soportes (8).

Mecanismo de empuje. Aunque el empuje hacia el lado de salida del horno está compensado por unas entallas en los rodillos soporte, es necesario

suministrar un mecanismo de empuje para sostener el horno en su posición (3,8). Este mecanismo consta de dos rodillos de empuje de caras biseladas en contacto con el borde también biselado del anillo de empuje. El anillo de empuje solidario al horno establece un plano vertical a partir del cual tienen lugar las expansiones térmicas del horno. Cuando se calienta, la carcasa del horno se dilata varios cm longitudinalmente. En previsión a estas expansiones deben colocarse adecuadamente los rodillos soporte. El anillo de empuje se coloca siempre más cerca del extremo frío del horno y próximo al accionamiento principal.

Se debe tener un gran cuidado en mantener un buen alineamiento del horno y también un buen ajuste de los rodillos, de tal modo que el horno "flote" entre los rodillos de empuje inferiores y superiores.

Sistema de cadenas y placas. La calcinación del lodo de cal involucra rangos de temperaturas de 980 a 1200 °C y se hace necesario algún sistema de recuperación del calor de los gases para aumentar la eficiencia térmica del sistema. Los primeros hornos tenían una eficiencia térmica muy baja, y los gases abandonaban el horno a alrededor de 650 °C. En la actualidad, la temperatura de salida de los gases ha sido reducida a 180-235 °C con el uso de dispositivos de ahorro de calor situados en la zona de alimentación.

Normalmente, se utilizan sistemas de cadenas en la zona de alimentación (zona húmeda). Cuando el horno gira, las cadenas calentadas se hunden en los sólidos húmedos que son levantados formando una capa sobre las cadenas. Esta acción expone una gran superficie del lodo alimentado a los gases calientes. Una vez secos, los sólidos caen libremente de las cadenas que absorben calor de los gases calientes al repetir el ciclo.

Los fabricantes de hornos recomiendan instalar cadenas de acero aleado de 1,5 a 3 m de longitud en la zona fría, que resistan las altas temperaturas y la corrosión.

Como en cualquier intercambiador de calor de baja temperatura, el área superficial disponible es muy importante en relación con la efectividad. El área superficial de las cadenas en un horno de cal puede representar dos tercios de toda la superficie de transferencia de calor.

En la Fig. 3.6 se muestra el efecto de la cantidad de cadenas sobre el comportamiento de un horno de cal de 3,9 x 105 m que produce 360 t/d de cal. Se puede observar que incrementando el área superficial de las cadenas se mejora siempre la transferencia de calor. Esta mejora se debe principalmente a la disminución de pérdidas de calor en el extremo húmedo del horno. La figura muestra también que hay un límite para la cantidad de cadenas que se pueden utilizar con efectividad en el horno de cal. El incremento del beneficio que se deriva de la adición de cadenas disminuye rápidamente cuando el área de las cadenas se incrementa.

Es importante tener en cuenta, además, que cuando se incrementa el área superficial de las cadenas aumenta la temperatura del gas y disminuye la humedad del lodo en el extremo caliente de la sección de

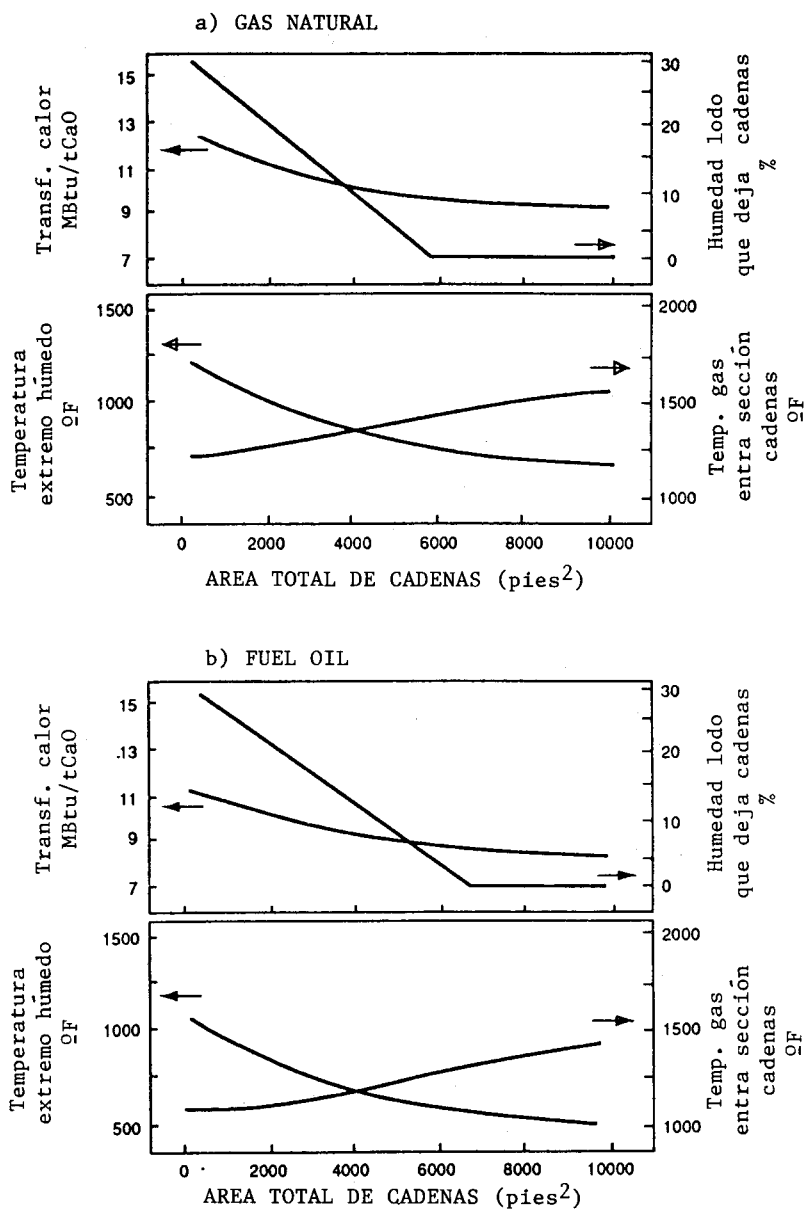


FIGURA 3.6. Efecto de la cantidad de cadenas sobre el comportamiento de un horno de cal de 3,9 x 105 m, que produce 360 t/d de producto (6).

cadenas. La temperatura de la propia cadena en cualquier posición del horno tendrá un valor comprendido entre las correspondientes al lodo y al gas. Cuando el lodo seca, el contacto entre la cadena y el lodo así como la posibilidad de que la cadena se enfríe por la humedad del lodo es menor. Al aumentar el área de cadenas, éstas contactarán en el extremo caliente de la sección con un lodo más seco y con gases a mayor temperatura. En consecuencia, la temperatura de las cadenas aumentará hasta el punto que su resistencia mecánica y a las incrustaciones disminuirá. Esto limita la cantidad de cadenas a utilizar.

El sistema de cadenas tiende a impedir el flujo de material. Para compensar esta acción, se instalan unos canales espirales para facilitar la conducción del material a lo largo de esta sección. Estos canales suponen una superficie adicional de transferencia de calor.

Diversas empresas fabricantes (3,7) de hornos incorporan dispositivos (placas, mezcladores, etc.) para asegurar una mezcla más perfecta del material a la vez que un buen intercambio de calor. Estos dispositivos están constituidos por algún tipo de saliente que retiene el material hasta que vuelve a caer, con lo que se facilita la mezcla a la vez que el intercambio de calor.

Recinto de alimentación. El recinto de alimentación es una estructura estacionaria del horno que suministra la conexión con la estructura giratoria y tiene la misión de eliminar los humos de salida e introducir el lodo de cal. Es necesario un buen sellado para reducir las infiltraciones de aire en este punto. El sello de aire está en una sección de diámetro más reducido para disminuir el paso del aire que podría introducirse. Esta constricción impide el retroceso del material que se alimenta, que podría ser arrastrado por los humos de salida. La colocación de espirales en la alimentación contribuye también a eliminar el retroceso del material. Es importante mantener un buen sellado para reducir la utilización de aire y disminuir la potencia requerida del ventilador de tiro inducido.

Alimentación de los lodos de cal. Para transportar los lodos desde el filtro se utiliza un tornillo espiral. El transportador y artesa están contruidos de acero al carbono y están diseñados para manejar los lodos a 60-75% de sequedad. En la sección del transportador que penetra en el horno la artesa está enfriada por agua. Los tornillos transportadores requieren una elevada potencia para su funcionamiento, debido a la naturaleza viscosa del producto manejado. El sistema de alimentación debe poder retirarse para su inspección y reparaciones. Los bordes de los tornillos deben ser de estilita para alargar la vida de los mismos.

Algunos suministradores (7) han sustituido el sistema de tornillos, que presenta dificultades a altos contenidos en sólidos de los lodos alimentados, por un transportador de cinta. Estos transportadores permiten un diseño muy simple, descargándose los lodos directamente del filtro sobre la cinta. La cinta es reversible para permitir la carga de lodos y se puede retirar neumáticamente del horno, si es necesario. El consumo de potencia de una cinta transportadora es sólo una fracción del correspondiente al tradicional transportador de tornillo.

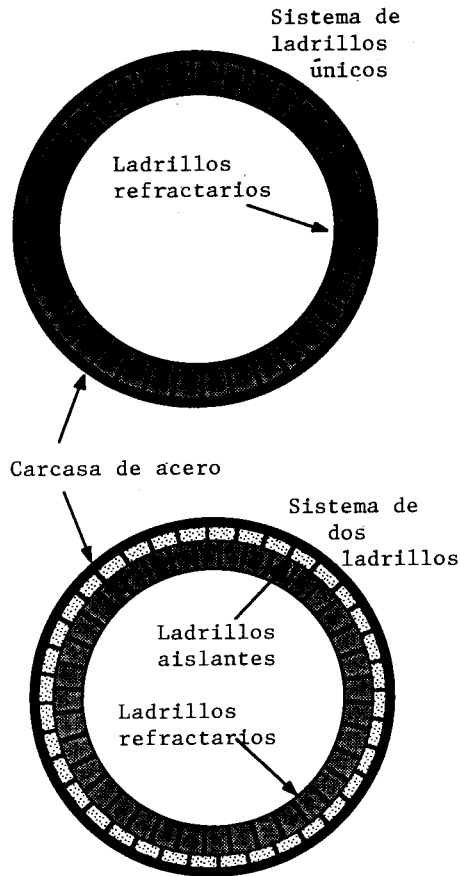


FIGURA 3.7. Comparación de dos tipos de recubrimientos con ladrillos para hornos rotatorios (6).

Revestimiento del horno. En la zona caliente, a lo largo de la zona de calcinación y en una distancia igual a 8 ó 10 veces el diámetro interno del horno, se recomiendan recubrimientos refractarios de 150 mm de espesor, y preferiblemente 230 mm, con un 70% de alúmina en su composición, para que resistan las altas temperaturas y el ataque químico en esta región. En el resto del horno se usan, normalmente, revestimientos de 150 mm, o en ocasiones de 230 mm, con un contenido de 40-45% de alúmina (que tiene mejores características aislantes), excepto en la zona de cadenas en donde los revestimientos pueden ser omitidos o puede existir una capa de ladrillos resistente al desgaste. La caperuza del quemador debe recubrirse con refractarios de primera calidad.

Recientemente se han comenzado a usar ladrillos aislantes entre los refractarios y la carcasa (Fig. 3.7).

Cuando se ponen nuevos recubrimientos o se hace una reparación de una parte del horno, se debe llegar a una sequedad total antes de que el horno sea arrancado. Este secado puede hacerse manteniendo el horno a fuego lento durante 48 h. El horno debe girar 180° cada 15 min durante este periodo.

Ciertas empresas recomiendan recubrimientos específicos (8,9) para cada zona del horno seleccionados de acuerdo con sus propiedades térmicas, químicas y de desgaste.

Ventilador de tiro inducido. Para el ventilador de tiro inducido hay dos posibles posiciones. Dependiendo de la posición elegida, el ventilador puede ser catalogado como seco o húmedo.

El ventilador húmedo está situado entre el lavador de humos y la chimenea y se ilustra en la Fig. 3.8. Se llama húmedo porque maneja gases saturados de agua. Cuando se localiza en esta posición, aunque el gas es casi limpio, se producen deposiciones sobre las palas, debido a la condición húmeda del gas. Estas deposiciones deben eliminarse de un modo continuo o periódico para evitar vibraciones. Estos ventiladores son frecuentemente suministrados con toberas para el rociado con agua para lavar las palas del rotor durante la operación. El rotor y la carcasa deben ser de acero inoxidable para evitar la corrosión.

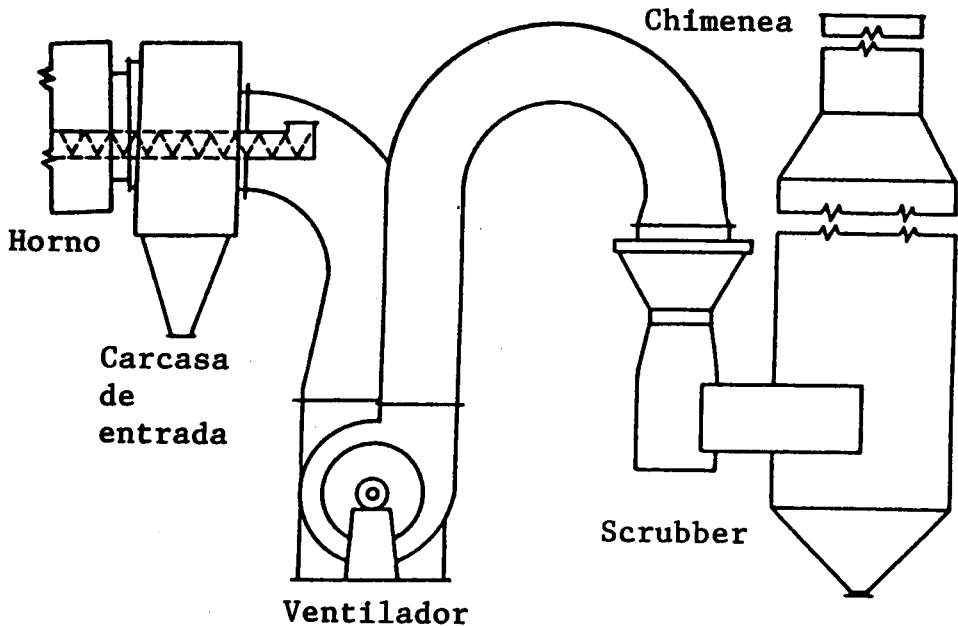


FIGURA 3.8. Disposición de un ventilador húmedo (3).

El ventilador seco, ilustrado en la Fig. 3.9, está localizado en la corriente de gases calientes antes del lavador de gases y actúa sobre los humos secos cuando abandonan el horno. En este caso, el ventilador no está sujeto a deposiciones de sólidos húmedos y no tiene que ser lavado durante su operación. Se necesita una unidad de mayor capacidad para la misma producción pero puede ser construido en acero al carbono. Los ventiladores secos tienen cojinetes enfriados por agua para alargar la vida de los mismos. Un ventilador seco consume alrededor de un 20% más de energía que uno húmedo. Sin embargo, la facilidad de su mantenimiento y su menor costo compensan el incremento de consumo.

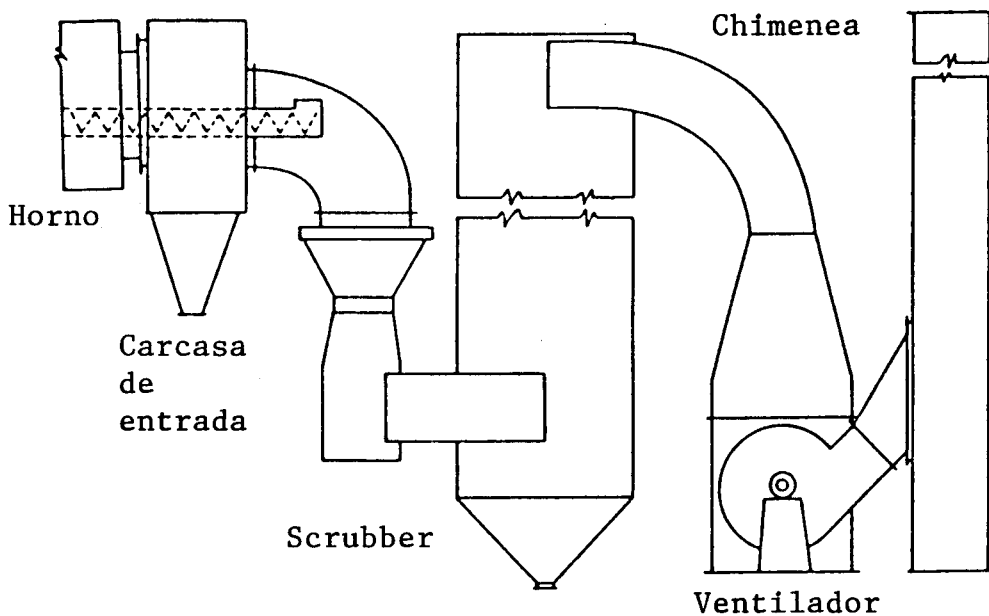


FIGURA 3.9. Disposición de un ventilador seco (3).

La mayoría de instalaciones recientes funcionan con ventiladores secos, ya que los problemas operativos son menores en esta posición.

Secado instantáneo. El sistema de secado instantáneo ("flash drying") ofrece otra posibilidad para recuperar el calor de los humos y mejorar la economía del combustible. También es un medio para incrementar la capacidad del horno, ya que los lodos se alimentan secos, incrementando de este modo las zonas de precalentamiento y calcinación.

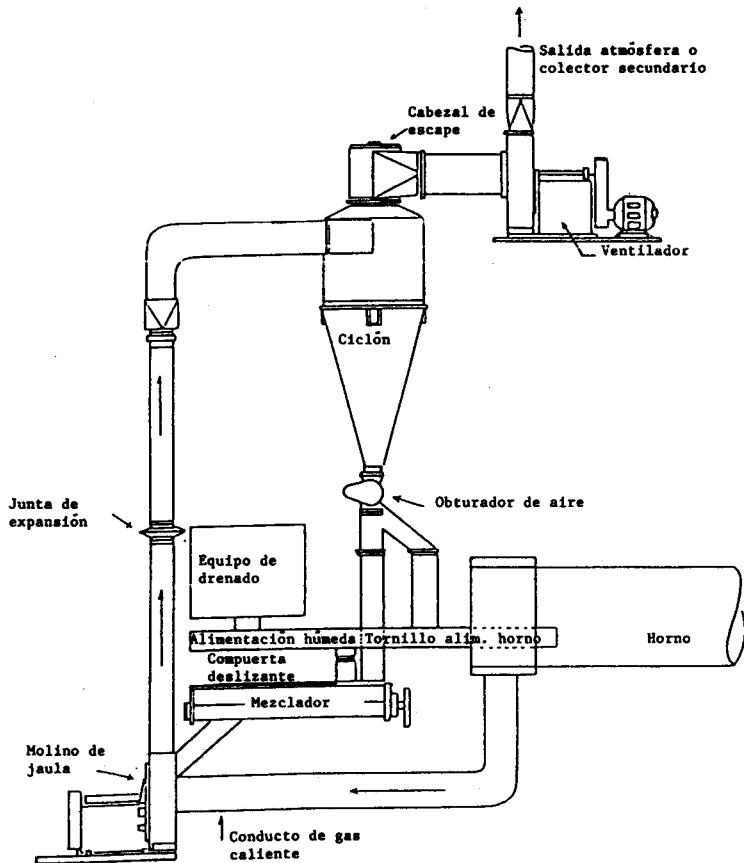


FIGURA 3.10. Horno de cal con sistema de secado instantáneo (3).

En la Fig. 3.10 se muestra un esquema de un horno con secador instantáneo. El lodo con alrededor de un 40 % de humedad es conducido desde la centrifuga o el filtro de vacío hasta un sistema de mezclado, donde se combina con una porción de material seco proveniente del ciclón, y a continuación es descargado en la corriente de gases calientes. Estos gases están ahora a 540-680 °C, ya que el material está siendo introducido en el horno en estado seco. La operación de secado se efectúa en el secador instantáneo en lugar de en el interior del horno. Un molino de jaula mezcla los gases calientes con el material y esta corriente se dirige al ciclón, donde el vapor de agua deja al material con aproximadamente un 1% de agua. El material seco es separado de la corriente de aire en el ciclón y pasado por un separador, que divide el

flujo en una parte que vuelve al mezclador y el resto que va a la alimentación del horno.

Los últimos diseños eliminan los tramos horizontales y son más compactos, reduciendo los problemas de taponamientos y obturaciones. El suministrador afirma que la capacidad del horno puede aumentar hasta un 40% con un secador de este tipo, y que el consumo de combustible por tonelada de cal puede ser reducido en un 20-30%.

Si bien los problemas de polvo aumentan, una eficiente separación del polvo y un buen sistema de lavado de gases pueden mantener la emisión de partículas dentro de los límites permitidos.

Lavadores de polvo. Las limitaciones impuestas a la emisión de partículas exigen un adecuado equipo de eliminación de polvo. Los lavadores de gases con rociadores y separadores son efectivos para separar grandes partículas, pero no son suficientes para cumplir con la legislación actual. Se utilizan lavadores de tipo húmedo y seco. Uno de los sistemas húmedos consiste en un lavador de impacto que usa agua recirculada distribuida en la parte superior de las placas de impacto. Se sangra continuamente una corriente que se dirige al lavador de fangos, y se introduce agua de reposición mediante rociadores en el estadio final del lavado. Se precisan paradas periódicas para la limpieza de los sólidos depositados sobre los platos.

El más común y versátil de los lavadores húmedos es el de tipo Venturi (ver en la Fig. 3.11 un ejemplo típico) que requiere una caída de presión relativamente alta a través de la garganta para asegurar un íntimo mezclado de los gases con la corriente de agua recirculada. A medida que el gas entra en la parte superior de la garganta Venturi, se pone en contacto con el líquido de lavado introducido tangencialmente o a través de cabezales de rociado. Las paredes de la garganta convergen en un diámetro mínimo determinado por la aplicación específica. (¡A menor diámetro de convergencia mayor es la pérdida de carga!). A medida que el gas converge en la garganta, su velocidad aumenta y ello atomiza el agua. Las partículas de polvo de la corriente gaseosa impactan después en las gotas de agua que se mueven más lentamente. Las gotas cargadas de polvo se transportan a un separador ciclónico, donde el agua se separa del gas. Para asegurar que no haya arrastre de líquido remanente en el gas efluente, algunas unidades utilizan un tamiz eliminador de vahos. Se circulan varios cientos de litros por minuto desde un recipiente situado en la parte baja del ciclón de separación o en un tanque separado. Normalmente, una bomba transfiere una parte del agua con polvo al lavador de lodos de cal en la planta de caustificación y se añade agua fresca a la bomba de recirculación.

En los lavadores de tipo húmedo se debe utilizar acero inoxidable en las partes en contacto con el agua. Esto es particularmente importante cuando el contenido en azufre del combustible es elevado, ya que en este caso se formará ácido sulfuroso debido al dióxido de azufre contenido en los humos.

Los niveles de emisión permitidos actualmente en hornos de recuperación que utilizan como combustible gas o fuel se sitúan en 50-150 mg/m³N. Ello supone que debe llegarse a una eficiencia en la

recolección de las partículas del 99,9%. Esta situación se puede conseguir con lavadores tipo Venturi, pero sólo a expensas de una caída de presión muy grande, lo que supone un alto consumo de energía (7).

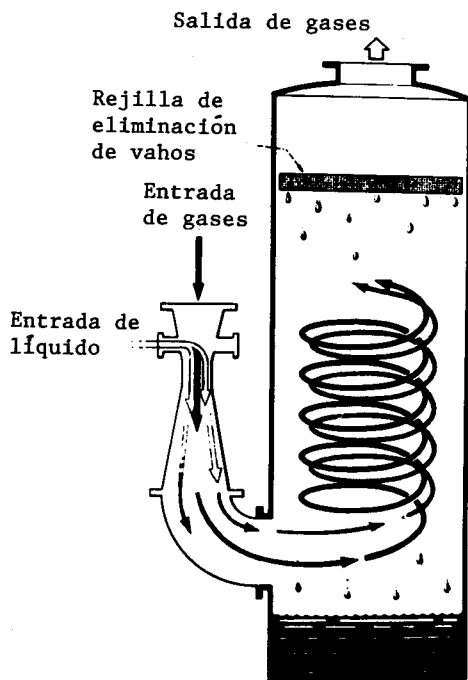


FIGURA 3.11. Lavador Venturi típico equipado con ciclón separador y rejilla de eliminación de vahos (10).

El lodo total alimentado al horno de cal incluye una corriente procedente de los lavadores de polvo que se recicla al lavador de lodos -un subciclo dentro del ciclo total-. El grado de reciclado dependerá de la cantidad de sodio en el lodo, la temperatura del horno y la velocidad de salida de los gases del horno, que pueden variar significativamente de un día a otro. Esta carga es incontrolada, varía ampliamente y puede suponer una porción significativa del lodo alimentado (el lodo reciclado suele constituir aproximadamente el 25% de la corriente de alimentación)(11).

Si bien la recirculación de este lodo no tiene un efecto significativo sobre la producción de lejía blanca, impone una gran demanda en el lavador y en el filtro de lodos. Además, un incremento en la alimentación al horno debido a esta carga de recirculación requiere

más combustible para secar y calcinar la alimentación húmeda. Por consiguiente, es de suma importancia minimizar la carga de recirculación. Este es un factor importante a investigar debido a su impacto sobre los costos de operación.

Recientemente, los precipitadores electrostáticos hayan reemplazado a los lavadores, tanto en instalaciones nuevas como en algunas viejas. En este caso, las especificaciones relativas a la eliminación de TRS se cumplen sin la utilización de lavadores mediante mejoras en los procesos de control, mejor lavado de los lodos y un control más sofisticado de las operaciones del horno.

Además, el polvo precipitado se recoge seco y puede ser devuelto al horno en estado seco, en lugar de ser dirigido al sistema de lodos de cal. Esto ahorra el calor necesario para evaporar el agua, incrementa la producción del horno para unas determinadas dimensiones y reduce la carga en el filtro de lodos de cal. Según un suministrador, para hornos de tipo medio y grande, estas ventajas compensan ampliamente el mayor costo inicial de un precipitador comparado con un lavador.

En un calcinador de lecho fluidizado, que se tratará posteriormente, la cantidad de polvo reciclado es bastante menor (normalmente alrededor de la mitad que en el horno rotatorio de cal), debido a que la unidad de lecho fluidizado utiliza ciclones de polvo de alta eficiencia antes del lavador húmedo. Básicamente, la tasa de reciclado depende de la eficiencia del ciclón. Generalmente, el 96% del material se captura en un sistema de dos estadios de colectores ciclónicos de polvo seco; los sólidos restantes van al lavador para su captación y retorno al lavador de lodos de cal.

Enfriadores. Un desarrollo relativamente reciente en los hornos de cal es el uso de enfriadores de tubos unidos al horno que enfrían parcialmente la cal y aprovechan el calor recuperado (3,7). Si los enfriadores están diseñados para enfriar la cal a la salida hasta 315-370 °C, el apagado es adecuado y además se recuperan unas 125.000 kcal por t producida.

Estos enfriadores están unidos a la zona de descarga del horno, de tal modo que el horno descarga en los enfriadores y la cal viva circula en ellos a contracorriente con aire, produciéndose un intercambio de calor y un enfriamiento hasta la temperatura deseada. La cal caliente pasa desde el horno a los enfriadores a través de unas rejillas de descarga. En la Fig. 3.12 se muestra un diagrama esquemático del flujo de cal a través de los enfriadores satélite de producto en un horno de cal (6). En la Fig. 3.13 se muestra un enfriador con una espiral interna para facilitar el movimiento de la cal y un buen intercambio de calor. El aire secundario necesario para completar la combustión es introducido en el enfriador a través de las aberturas de su zona de descarga. Este aire en el proceso de intercambio de calor se calienta hasta 260-370 °C.

El aire calentado entra en el horno y se combina con el combustible y el aire primario para completar la combustión. Estos enfriadores recuperan alrededor del 70-75% del calor contenido en los lodos de cal, siendo el resto perdido por radiación.

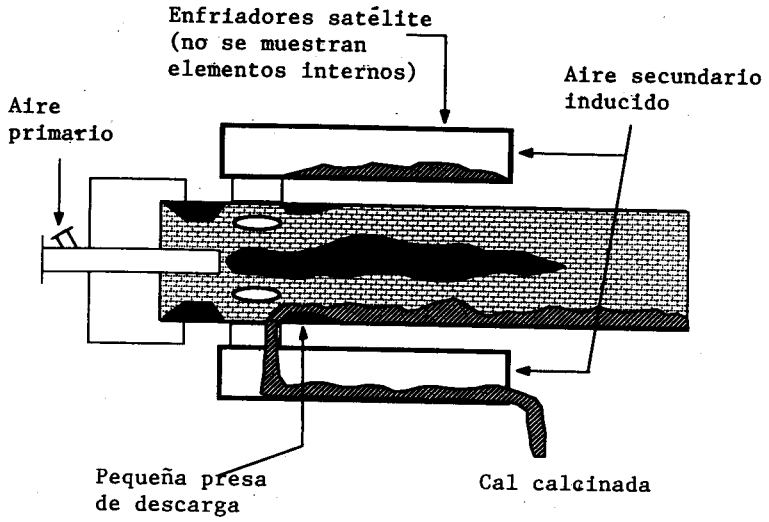


FIGURA 3.12. Diagrama esquemático del flujo de cal a través de enfriadores satélite del producto en un horno de cal (6).

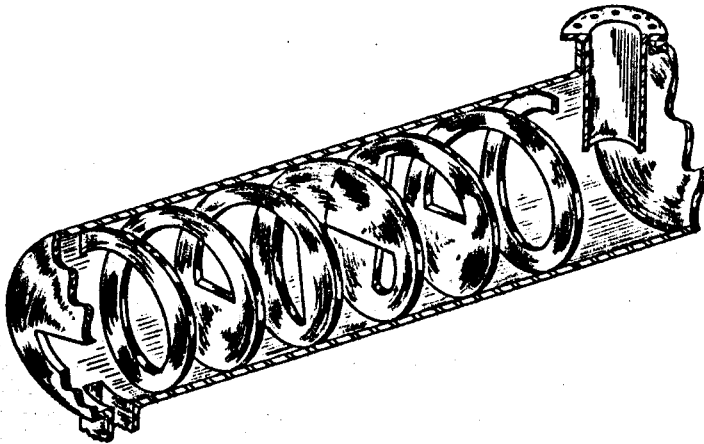


FIGURA 3.13. Enfriador con una espiral interna (3).

Uno de los problemas de los tubos enfriadores es su taponamiento con la cal producida. Para solventarlo se han desarrollado dispositivos internos que actúan con éxito.

El diámetro de los tubos varía entre 1 y 1,5 m y su longitud es de 3 a 6 m. Pueden ser diseñados con descarga lateral o por el fondo. El aire que pasa a través del enfriador se controla mediante registros manuales situados en la zona de descarga. Unas rejillas resistentes al calor limitan el tamaño del material que pasa a los enfriadores. Estas rejillas están situadas en el horno y dan salida a los enfriadores.

En general, un horno tiene de 6 a 10 tubos enfriadores. La mayoría de los grandes agregados se rompen por sí mismos, pero los terrones que persisten pueden ser retirados a través de una abertura al principio de la cámara de combustión.

El cabezal de combustión consiste en una cubierta de metal circular recubierta de refractario suspendida desde la parte superior y diseñada para sujetarse contra la placa de desgaste (o frotamiento) en el extremo de descarga del horno. Tiene aberturas similares a una cámara de combustión y es estanca al aire. Alternativamente, puede utilizarse una cámara de combustión poco profunda con un sello de laberinto. Una cámara de combustión es más difícil de sellar con respecto al aire pero puede acomodar más fácilmente terrones sobredimensionados que pueden ser retirados cuando se desea. La admisión de aire parásito disminuye la eficiencia de los enfriadores y por ello se debe procurar aumentar la efectividad de sellado.

Trituradores. El apagador de cal puede tratar aglomerados de hasta 25-50 mm. La colocación de parrillas de protección antes de los transportadores de cal caliente es conveniente en muchas fábricas en que la cantidad de cal sobredimensionada es importante. En las fábricas modernas se utilizan frecuentemente trituradores para eliminar la necesidad de la retirada y la rotura manual de los terrones grandes.

Estos trituradores deben ser robustos para triturar no sólo los terrones de cal sino también los trozos de revestimiento del horno que se puedan desprender. El sistema más ampliamente usado tiene un eje giratorio enfriado por agua. La artesa en la que se mueven las cuchillas cortadoras unidas al eje también está enfriada por agua. Entre las cuchillas fijas y las móviles se permite que pasen agregados de 50 mm como máximo.

El accionamiento debe ser también robusto, debiendo estar previsto el paro del eje mediante un control del par motor en el caso de que se produzca una sobrecarga. Es conveniente equipar el triturador con medios para poder cambiar el sentido de giro de las cuchillas para que no se produzcan acumulaciones de cal. No se recomiendan trituradores de altas velocidades, ya que se crean problemas de polvo.

Conducción de la cal. Para el transporte de la cal desde la descarga del horno hasta el depósito de cal caliente se utilizan diversos tipos de transportadores: cadenas con paletas, oscilantes, bandejas, cazoletas o cangilones. El transporte de la cal es una operación difícil que exige un adecuado dimensionamiento del equipo.

La temperatura de la cal está entre 260 y 430 °C si es descargada de los enfriadores y a unos 980 °C si se descarga directamente del horno. El tamaño de los agregados va desde polvo a terrones del tamaño de una pelota de baloncesto. Las rejillas situadas en la descarga del horno limitan el tamaño de los agregados que alcanzan el transportador y, como se ha indicado, se instalan trituradores para reducir los aglomerados hasta un máximo de 50 mm. La densidad de la cal oscila entre 900 y 1200 kg/m³.

Los transportadores de cadenas con paletas deben ser de una sólida construcción y normalmente tienen un fondo de agua fría. Hay que cuidar que no se produzcan escapes de agua hacia la cal. Las placas del fondo deben ser resistentes y disponen de tiras de desgaste sustituibles.

Los transportadores oscilantes tienen un uso limitado hasta longitudes máximas de 15 m. Tienden a formar polvo y exigen un mayor mantenimiento.

Los de tipo cazoleta son los más utilizados por su solidez, resisten bien la temperatura de la cal y, si están adecuadamente dimensionados, exigen un mantenimiento mínimo.

Para poder hacer frente a posibles retenciones que se den en el horno, los transportadores están dimensionados para poder transportar el triple de la producción media del horno.

Para almacenar la cal puede utilizarse un diseño especial de silo que contiene a la vez la cal fresca y la recuperada. La cal caliente va a un tubo central. Cuando la producción del horno excede la capacidad de apagado, el tubo central se llena y la cal se vierte sobre el espacio que rodea el tubo. Cuando la producción del horno es menor que las necesidades de apagado, la cal que rodea el tubo interior alimenta el apagador junto con la cal caliente del centro. El silo está autoequilibrado, ya que el material que desciende por el centro tiene preferencia sobre el que se desliza por el fondo cónico. La salida del depósito se coloca por encima del apagador.

La Fig. 3.14 ilustra el diseño de un silo de mezcla de cal fresca-cal recuperada.

3.3.4. Combustibles utilizados

Los combustibles más utilizados en la calcinación de los lodos de cal son el gas natural u otros gases, el fuel-oil pesado o ligero y el carbón. Algunas plantas tienen la posibilidad de combinar dos combustibles, fuel oil/carbón o fuel oil/gas, y ajustarlos en diversas proporciones (3,8).

El combustible más ampliamente utilizado es el fuel oil pesado, que es calentado y atomizado mediante presión, aire o vapor. El fuel es calentado, filtrado y bombeado al quemador a presiones de hasta 70 bar cuando se atomiza por presión. Cuando se atomiza con vapor la presión es de 24 bar.

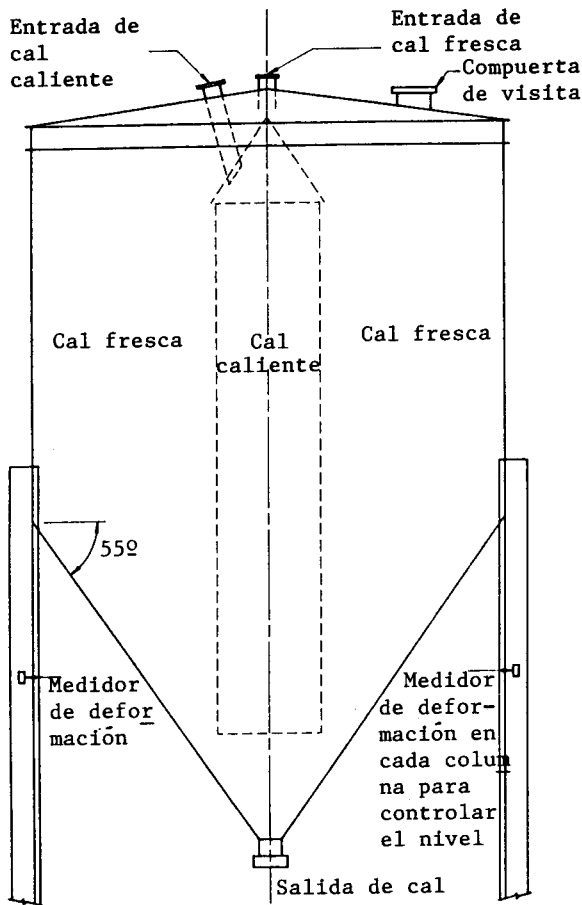


FIGURA 3.14. Silo de mezcla cal fresca-cal recuperada (3).

El gas natural puede utilizarse cuando se dispone de una adecuada red de distribución. Si existen posibilidades de interrupción del suministro, se requiere un equipo auxiliar de fuel oil.

El carbón pulverizado no se quema directamente en el hogar, como es costumbre en los hornos de cemento y de piedra caliza, a causa del efecto negativo que tiene la sílice que permanecería en la lejía blanca después del apagado. El carbón se puede quemar en un generador de gas, lo que incrementa los costos y complica la operación. Se ha referenciado (12) la utilización de coque de petróleo cuyo contenido en sílice se ha comprobado que es bajo. En este caso, la contaminación de la lejía blanca puede evitarse utilizando un quemador adecuado. La utilización de coque de petróleo comporta un ahorro interesante.

El interés por la utilización de la madera ha crecido con el incremento de los costos de los otros combustibles. En una fábrica sueca se utilizan como combustible desperdicios de madera secados y pulverizados a un 15 % de humedad. Una referencia relativamente reciente (13) describe algunas instalaciones que utilizan la gasificación de la biomasa en hornos de cal. El principio es el mismo que la gasificación del carbón, siendo la biomasa más fácil de gasificar. Los volátiles de la biomasa, que constituyen alrededor del 75-90% del material seco, pueden ser gasificados mediante pirólisis, es decir por calentamiento, sin añadir agentes de gasificación como aire, vapor u oxígeno.

Para la gasificación de la biomasa se ha desarrollado un gasificador de lecho fluidizado circulante. Su objeto es gasificar los volátiles en un tiempo corto mediante el calentamiento rápido a alta temperatura del material. Con ello se consigue un gas con bajo contenido en alquitrán.

Un gasificador, tal como se ilustra en la Fig. 3.15 (13), consiste en un cilindro vertical y un ciclón, ambos recubiertos con material refractario. En la parte inferior del reactor hay una cámara de aire, una parrilla de distribución de aire, y un equipo para el manejo de corteza. El combustible se alimenta al reactor a una velocidad tal que el gas fluye hacia arriba muy rápidamente y no contiene prácticamente oxígeno. Normalmente, el combustible es tan fino que sigue al gas neumáticamente. El combustible se seca en la corriente de gas a temperaturas de 750 a 950 °C y los volátiles se convierten en gas. La función de la arena que se utiliza es transportar energía térmica desde el fondo a la parte superior del reactor, equilibrando las diferencias de temperatura y asegurando unas condiciones estables de secado y pirólisis. Desde el reactor, los gases fluyen a un ciclón que separa los sólidos de la suspensión. Desde el ciclón los gases son conducidos a los quemadores a través de un precalentador de aire y de los correspondientes conductos.

Los sólidos separados, principalmente arena y carbón, caen a través de un tubo y van a parar a la parrilla de distribución de aire. El aire de gasificación es precalentado indirectamente con el gas producido y es soplado en el interior del reactor. En éste, el residuo de carbono es quemado y se produce la energía térmica requerida. La cantidad de material en el lecho se controla por eliminación de cenizas en el fondo del reactor.

En algunas instalaciones recientes el secado de la biomasa se produce mediante el calor aportado por la combustión de una parte del gas producido en el gasificador, que es quemado en una unidad productora de gas caliente. La Fig. 3.16 ilustra el principio de operación de esta planta (13), en donde la gasificación y el secado son "independientes". El combustible húmedo se alimenta desde la tolva de alimentación a un secador tipo flash en la base del cual hay un pesado molino de martillos. El gas caliente también se conduce al molino. El combustible pulverizado sube por un conducto de secado hasta un clasificador que devuelve las partículas demasiado groseras al molino triturador.

El combustible se separa del gas de secado en un ciclón y cae a un

silo. Una gran proporción de gas es reciclado al generador de gas caliente, en donde se calienta a una temperatura de alrededor de 400 °C mediante el quemado de una parte del gas producido en el gasificador. El gas de salida del secador se lava en un multicitlón antes de ser conducido a la chimenea o al lavador de gases del horno. El combustible seco se alimenta al reactor y el gas producido se divide en corrientes separadas para su quemado en diferentes usos.

Una fábrica canadiense ha instalado recientemente (3,4) un quemador de desperdicio de madera denominado Wet-Cell Burner, que convierte el combustible con contenidos de humedad de hasta el 60% en un gas limpio y caliente que puede sustituir hasta el 80% del fuel en el horno de cal; se puede practicar un 100% de sustitución incrementando el tiempo de residencia.

La instalación de quemadores de desperdicios en los hornos de cal se estudia intensivamente en otras fábricas. Como se ha visto, se están evaluando quemadores de madera gasificada y también se ha propuesto la introducción directa de madera en el horno.

Asimismo, se están haciendo esfuerzos para reducir y abaratar la energía utilizada en el horno de cal.

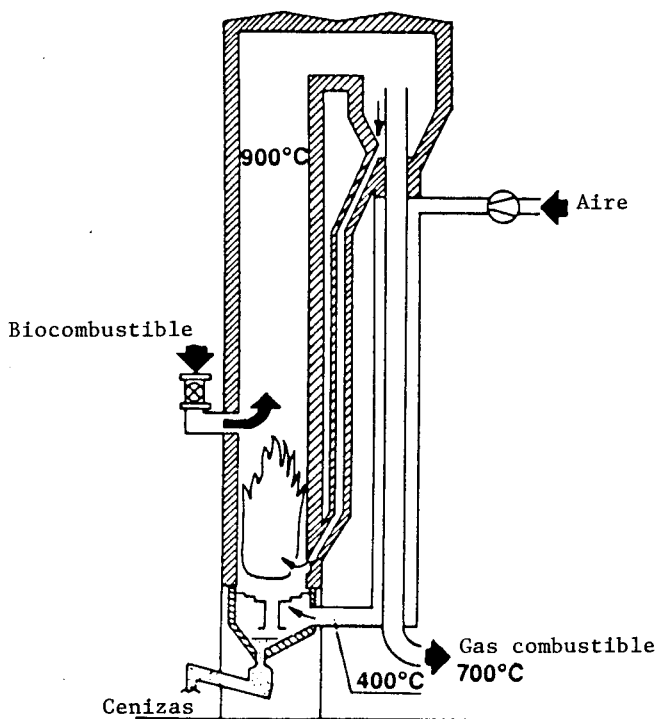


FIGURA 3.15. Gasificador de lecho fluidizado (13).

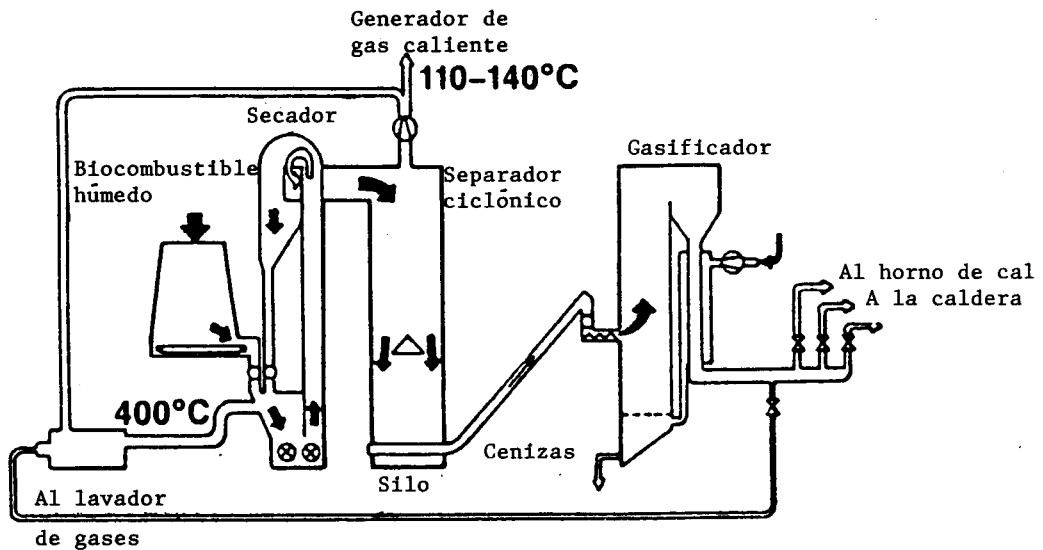


FIGURA 3.16. Planta de secado y gasificación independientes (13).

3.3.4.1. Flujo de humos a través del horno

Los humos que abandonan el horno están formados por una combinación de los productos de combustión, CO_2 desprendido del material (CaCO_3) y vapor de agua evaporado del lodo húmedo alimentado. El gas natural o el fuel oil se queman en presencia de aire, que es suministrado por separado mediante un ventilador de aire primario. Normalmente, el aire primario constituye del 10 al 20% del aire total requerido. Este aire es introducido a través de un tubo que circunda el conducto del quemador y se mezcla íntimamente con el combustible a la salida del quemador. El aire secundario se introduce por el fondo de la cámara de combustión o puede ser, en parte, suministrado por un ventilador de aire secundario, que mantiene fríos los segmentos anillados y los refractarios. Si se utilizan tubos enfriadores, el aire secundario precalentado es introducido a través de los tubos de los enfriadores, que enfrían el producto hasta alrededor de 315°C .

3.3.5. Instrumentación, control y análisis

En la instrumentación y control del horno se han realizado numerosos progresos. Anteriormente, el control era totalmente manual y el operario vigilaba la calidad del producto acabado y la temperatura de la cal. La instrumentación moderna puede ser muy sofisticada y es posible la automatización completa del horno. Una de las mejoras más significativas ha sido el control de la alimentación, tanto en la cantidad como en el contenido de humedad.

Diversos instrumentos y controles se consideran esenciales. Los principales son:

1. Control del flujo de lodos y su densidad.
2. Medida de la temperatura al menos en la zona de alimentación y descarga del horno. La situación de termopares después de las cadenas y en la zona de calcinación es muy útil.
3. Medida del tiro en la cámara de descarga y presión diferencial en el lavador de gases.
4. Control del flujo y presión del combustible.
5. Control del flujo de aire primario y secundario.
6. Control de la velocidad del ventilador de tiro inducido.
7. Indicador de combustible y O_2 en el gas de salida.
8. Registrador de emisiones de gases TRS.

Existen también controles de seguridad de llama para cortar el combustible en la eventualidad de un paro del horno o de los ventiladores de aire de entrada o de tiro inducido.

Para el sistema de combustible deben existir los controles adecuados.

Las desviaciones de las variables operativas a controlar mas importantes son:

- Flujo y densidad de los lodos.
- Temperatura de los humos de salida del horno.
- Control del tiro en la cámara de combustión.
- Temperatura de la llama (pirómetro de radiación).
- Contenido de O_2 en los gases de salida.
- Presión diferencial en el lavador de humos.

Debe tenerse en cuenta que el tiempo de respuesta del horno es grande y que en un momento dado hay una gran cantidad de cal y carbonato cálcico en el sistema. Por ello, el operario conductor del horno tiene tiempo suficiente para tomar acciones correctoras cuando se detectan cambios en las variables operativas a través de las lecturas de los instrumentos. Los cambios para compensar estas variaciones deben hacerse en pequeños incrementos, permitiendo que transcurra el tiempo suficiente para observar el efecto después de efectuar cada cambio. Una corrección excesiva puede producir desajustes por exceso que conduzcan a tiempos muy largos para recuperar las condiciones adecuadas de trabajo.

El control del horno de cal ha sido descrito en diversas publicaciones de empresas fabricantes de equipos (14,15,16).

Los controles basados en ordenadores (4), tales como Nokia, Boeing Energy Control y otros, conducen a ahorros de energía y mejoras del producto. Una fábrica mejoró la uniformidad de la distribución de las partículas y el porcentaje de cal activa en el producto de salida del horno, instalando un microprocesador que compensa las variaciones que se producen sin necesidad de que el operario actúe.

Análisis. El análisis de la reactividad de la cal es importante. Los métodos de análisis, Tappi T 617 "Análisis de la cal", y T 618 "Análisis de la piedra caliza", dan las directrices para el análisis de estos materiales. Muchas fábricas verifican el tiempo de apagado de una determinada cantidad de cal en una cantidad de agua conocida. La sequedad del lodo de cal y su contenido en sodio deben ser analizados periódicamente. El método Tappi um 616 presenta el análisis de los lodos de cal.

El producto que deja el horno tiene, aproximadamente, la composición indicada en la Tabla 3.VI.

TABLA 3.VI

Composición aproximada de la cal viva que sale del horno (1).

CaO	93 %
MgO	1 %
Na ₂ O	2 %
Al ₂ O ₃	1 %
Fe ₂ O ₃	1 %
SiO ₂	1 %
CO ₂	1 %

Total sólidos	100 %

El óxido de aluminio está causado por el ataque sobre los refractarios del horno. En la puesta en marcha del horno debe disponerse una capa protectora de cal viva en su interior.

Las pérdidas en el ciclo de calcio siempre necesitan la adición externa de óxido de calcio o carbonato cálcico en una cantidad de alrededor de 25 kg por t de pasta, que correspondería a un 90% de recuperación. Se han indicado recuperaciones de hasta el 97%.

3.3.6. Control de las emisiones al medio ambiente

En EE.UU., la Agencia Federal de Protección del Medio Ambiente (EPA) es el organismo que fija los niveles de emisión para los hornos de cal en la industria de pasta y papel. Este nivel está actualmente en 8

ppm de TRS en volumen, expresado como azufre y corregido al 10 % de oxígeno. En mayo de 1979 la EPA promulgó las directrices para un adecuado control de las emisiones en las fábricas de pasta kraft ya existentes, estableciendo un nivel de 20 ppm para el horno de cal. Este límite ha sido aceptado por la mayoría de los Estados en EE.UU.

El factor crítico más importante en las emisiones de TRS en el horno de cal es el contenido residual de sulfuros en los lodos de alimentación del horno. Los sulfuros son arrastrados por el CO₂ de los humos de salida en forma de sulfuro de hidrógeno, un compuesto que huele a huevos podridos.

La cantidad de sulfuros en el lodo de entrada al horno dependerá de las operaciones de lavado y espesado. Para conseguir unas emisiones de menos de 20 ppm en TRS es necesario que los sulfuros solubles sean de menos del 0,1% sobre peso seco de los lodos. Para lograr estos niveles de limpieza se requieren unas dimensiones adecuadas del lavador de fangos y del filtro de vacío. Para alcanzar un nivel de emisiones de 8 ppm se requiere una oxidación de los sulfuros de los lodos con aire.

La operación del horno afecta también a las emisiones de TRS. Cuanto mayor es el contenido de sulfuros del lodo mayor es también el exceso de O₂ requerido. El límite superior sería del 4 al 5%. Las temperaturas mínimas en el extremo frío del horno deben ser de unos 230 °C.

El uso de condensados no tratados procedentes de los digestores y evaporadores en el lavador de humos, regaderas del filtro de fangos o en la dilución de los lodos de cal, contribuirá a aumentar las emisiones de TRS y no es recomendable.

Un control adecuado de la operación del horno mediante una alimentación y combustión uniformes contribuye en gran manera al control de emisiones.

Combustión de los gases no condensables. Los gases incondensables que contienen compuestos de azufre reducido procedentes del digestor y de los evaporadores, se suelen quemar en el horno como un medio para controlar las emisiones olorosas. Los gases húmedos y calientes pueden ser introducidos por el ventilador de aire primario y descargados directamente en la corriente de combustible del quemador. Como sólo se introduce de un 10 a un 20% del aire total como aire primario, hay que cuidar de que el suministro de oxígeno no quede reducido por debajo del límite aceptable para una buena combustión. Este límite es de alrededor de un 17% en volumen. Por debajo de esta cantidad, se hace más difícil controlar la llama y mantener la temperatura del horno. Con objeto de impedir explosiones, los incondensables se diluyen frecuentemente con aire en una relación 20:1. Si se utilizan tubos enfriadores no resulta práctica la introducción de los incondensables diluidos con el ventilador de aire primario, ya que queda agotada la capacidad de introducir aire secundario a través de los enfriadores. En este caso, los incondensables son inyectados directamente en la llama del quemador a través de una abertura o tobera separada, situada en el mismo quemador.

Cuando se queman gases incondensables se precisa la utilización de un dispositivo de seguridad de retroceso de llama, y la línea de gases incondensables debe estar provista de mecanismos de suspensión de llama y ventilación. Deben establecerse controles para desviar los incondensables a un incinerador de repuesto o a la atmósfera ante la eventualidad de un paro del horno. Parece ser que la inyección de incondensables no afecta negativamente la operación del horno, siempre que el oxígeno requerido para la combustión no se reduzca a un nivel mínimo crítico.

Se estima que aproximadamente la mitad del azufre se recupera como sulfato cálcico en la cal y el resto en el lavador de gases, volviendo esta última corriente al lavador de lodos como agua de lavado.

Los gases incondensables tienden a enmascarar la llama del quemador, utilizándose en este caso dos dispositivos de detección de llama para asegurar su control.

3.4. CALCINADORES DE LECHO FLUIDIZADO

La aplicación del principio del lecho fluidizado es un desarrollo relativamente reciente en la calcinación de fangos de cal (17). Actualmente (1985) existen unas 20 instalaciones con capacidad de hasta 250 t de cal, ya sea en operación o en construcción.

Los calcinadores de lecho fluidizado son unidades verticales, en contraste con los hornos rotativos que son horizontales. En consecuencia, se requiere mucho menos espacio.

Cuando se suspenden sólidos de un tamaño uniforme en una corriente de gas, sus propiedades de flujo son similares a las de los líquidos. Esta mezcla dinámica de sólidos y gases se conoce como lecho fluidizado. La fluidización requiere que se mantenga una velocidad del gas adecuada. Si la velocidad es muy baja, las partículas se depositan y el lecho se desfluidiza; si es demasiado elevada, las partículas serán arrastradas hacia arriba y conducidas hacia la chimenea de salida.

Los sólidos en un lecho fluidizado están en un movimiento turbulento constante de naturaleza aleatoria, que se asemeja a una ebullición. La turbulencia asegura una mezcla completa y un contacto íntimo entre los sólidos y los gases. En consecuencia, la transferencia de calor es rápida y las temperaturas uniformes. Así pues, el lecho fluidizado es un medio ideal para transferir calor desde el combustible que se está quemando al producto que se calcina.

En la calcinación con lecho fluidizado las partículas finas del carbonato cálcico se agrupan debido a la acción de una pequeña cantidad de álcali presente en la alimentación o que se añade en forma de carbonato sódico. Sin esta agrupación, la calcinación en lecho fluidizado no sería práctica debido al pequeño tamaño de partículas (1-30 μm). Se forman agregados de hasta unos 3 mm, ya que el álcali fundido a temperaturas de calcinación de 880 °C favorece que las partículas de CaO formadas se adhieran a otras, creciendo así de tamaño.

Un análisis del funcionamiento de un calcinador de lecho fluidizado indica que la temperatura en la zona de calcinación raramente excede los 880 °C, puesto que puede ser controlada en un margen muy estrecho. Como la temperatura es sólo ligeramente superior a la correspondiente a la descomposición del carbonato de calcio, no se producirán sobrequemados con la consiguiente pérdida en CaO activo. Además, no existen centros infraquemados en los pequeños aglomerados (pellets), en contraste con los encontrados en los terrones producidos a las más bajas temperaturas de operación en los hornos rotatorios (11).

En el horno rotatorio convencional, el carbonato en terrones procedente de la sección de cadenas debe ser calentado a 1100-1200 °C para la reacción de calcinación. El producto resultante no es homogéneo y tiene una menor riqueza en CaO activo. La parte más externa es, generalmente, no reactiva y el corazón puede estar incompletamente calcinado.

El producto procedente de un calcinador de lecho fluidizado ha sufrido una calcinación suave y esencialmente completa (como indica la presencia insignificante de CO₂ en el producto) y es de tamaño de partícula uniforme (6-20 mesh). Tal producto, de calidad más uniforme, con mayor contenido en CaO activo y buena reactividad, apaga fácilmente y proporciona una elevación de temperatura y una conversión en la caustificación óptimas. Además, las pérdidas de cal junto con las partículas ("grit") son insignificantes.

El porcentaje de óxido de calcio activo en el producto de la calcinación afecta significativamente a la carga de lodo de cal. Por ejemplo, la carga de lodo se incrementa en 4 kg/m³ de lejía blanca si dicho porcentaje desciende desde 90% a 85% (11). En una fábrica que produzca 1000 t/día, esto significa una carga de lodo adicional de 11,4 t/día, que se ha de lavar, filtrar y calcinar, con el consiguiente incremento en el consumo de combustible. Asimismo, afecta a la reactividad relativa del producto y a la cantidad de impurezas eliminadas del apagador como partículas (grits). Esto determina en parte la cantidad de cal comprada, requerida como material de reposición.

El sistema de calcinación en lecho fluidizado se divide en dos partes. El primero es el sistema de secado, en donde se seca el fango procedente del filtro, y el segundo es el sistema de calcinación propiamente dicho. En la Fig. 3.17 se puede observar un calcinador de lecho fluidizado.

3.4.1. Sistema de secado

Los fangos del sistema de caustificación son alimentados a un filtro de vacío, en donde el fango es lavado del alcali que contiene y drenado a 60-70 % de sólidos. La torta fibrosa es conducida a un mezclador de paletas, en donde se mezcla con carbonato cálcico reciclado y algo de agua para el control de la humedad. Una vez regulada la humedad a 10-15 %, se pasa a un molino de jaula juntamente con gases del calcinador. El secado de los sólidos se termina y los aglomerados se dispersan. Los gases arrastran los sólidos del molino a unos colectores ciclónicos de dos estadios. Parte del polvo recolectado

se recicla al mezclador de paletas y parte es alimentado a la tolva del calcinador.

Los gases que salen del ciclón pasan a través de un ventilador y antes de salir a la atmósfera son circulados a través de un lavador de gases (scrubber) húmedo. El efluente del scrubber, que contiene hidróxido cálcico y carbonato, puede ser enviado al lavador de fangos de cal o a una centrifuga para la recuperación de los sólidos. Después del centrifugado, los sólidos pueden ser enviados al mezclador, con lo que se evita reciclarlos al filtro.

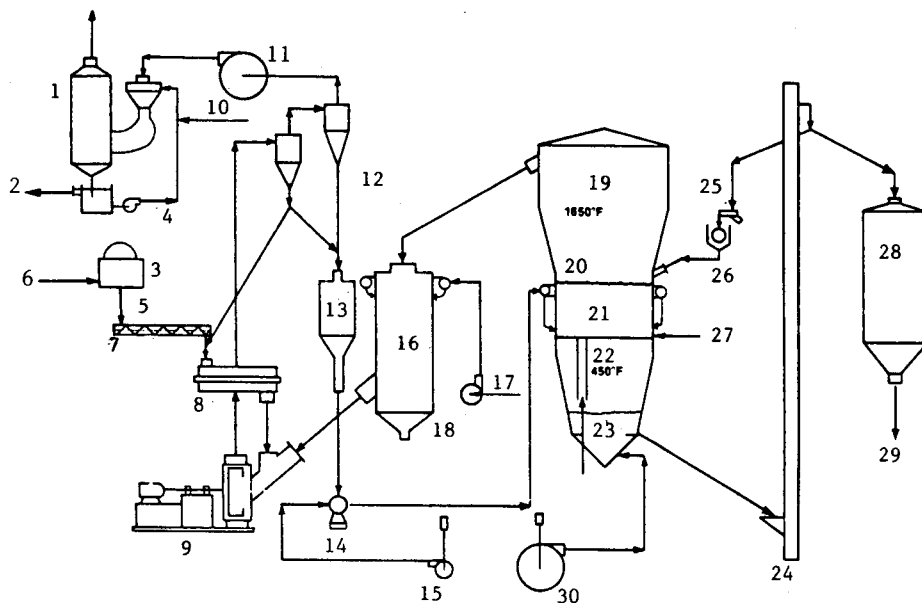
3.4.2. Calcinador

El calcinador es un reactor que consta de dos compartimentos: el lecho superior, en el que se produce la calcinación y la aglomeración del óxido de calcio, y el lecho inferior para enfriamiento y recuperación del calor. Se utiliza un soplador adecuado para suministrar aire al reactor para la fluidización y combustión. El carbonato seco es alimentado a través de una válvula rotatoria a una conducción que dirige el carbonato hasta una serie de toberas de alimentación, localizadas en la periferia del reactor. El calor en el calcinador se obtiene por quemado del fuel oil pesado, alimentado también por toberas dispuestas en la periferia del reactor. El calcinador puede utilizar también gas natural. La combustión completa del fuel se obtiene manteniendo un ligero exceso de aire por encima de los requerimientos estequiométricos. Es importante anotar que en la utilización de fuel pesado, el fuel no es atomizado de una manera convencional, puesto que arde en lecho sin llama visible; la combustión resulta de una mezcla turbulenta de aire, fuel y sólidos a elevada temperatura.

La calcinación y simultánea agrupación de partículas del carbonato alimentado se produce en el lecho fluidizado mantenido a 880 °C. El espacio encima del lecho fluidizado consiste en un volumen de expansión, con objeto de decrecer la velocidad de los gases que se dirigen hacia arriba y que las partículas sólidas se separen de la corriente de gas cayendo en el lecho fluidizado, en donde actúan como núcleos de crecimiento de las partículas. Si no hay suficientes partículas para formar núcleos, una porción de las ya calcinadas se recicla a través de un triturador de rodillos antes de volver a entrar en el reactor.

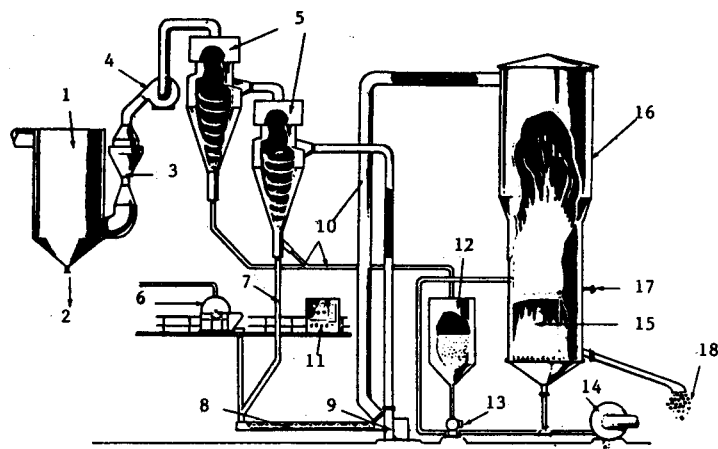
El flujo de partículas calcinadas (-4 a +65 mesh de tamaño) se regula mediante un tubo de flujo descendente, de tal modo que haya una determinada profundidad de lecho. En el compartimento de enfriado las partículas calientes se enfrían y el aire entrante es calentado a 205-315 °C. La descarga de partículas enfriadas se controla para mantener constante la profundidad del lecho que se está enfriando.

Las partículas son conducidas a un silo y quedan listas para su reutilización en la caustificación. La Fig. 3.18 es un diagrama esquemático de un calcinador de lecho fluidizado.



- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Scrubber y separador Venturi | 16. Enfriador de gases |
| 2. Sangrado 10% de sólidos a desecho | 17. Agua |
| 3. Filtro de precapa | 18. Bomba de agua a alta presión |
| 4. Bomba de recirculación | 19. Reactor fluosolids |
| 5. Torta | 20. Calcinador |
| 6. Lechada procedente espesador | 21. Lecho fluidizado |
| 7. Transportador de tornillo | 22. Enfriado |
| 8. Molino | 23. Lecho fluidizado |
| 9. Molino de jaula | 24. Elevador de cangilones |
| 10. Agua | 25. Alimentador de bandeja |
| 11. Ventilador aspirador | 26. Triturador |
| 12. Ciclones colectores de polvo | 27. Fuel oil o gas |
| 13. Tolva de lodos secos | 28. Tolva de almacenamiento de cal granulada |
| 14. Alimentador de lodos secos | 29. Al apagador para reutilización |
| 15. Soplador del aire portador | 30. Soplador aire fluidizante |

FIGURA 3.17. Sistema de calcinación típico de lodos de cal (3).



- | | |
|-------------------------|--|
| 1. Scrubber | 10. Alimentación al calcinador |
| 2. Efluente | 11. Consola de control centralizado |
| 3. Venturi | 12. Tolva de alimentación del calcinador |
| 4. Ventilador aspirador | 13. Alimentador |
| 5. Ciclones | 14. Soplador aire fluidizante |
| 6. Filtro | 15. Compartimento de enfriado |
| 7. Recirculación | 16. Calcinador fluosólidos |
| 8. Mezclador | 17. Combustible (gas o fuel) |
| 9. Molino de jaula | 18. Cal granulada |

FIGURA 3.18. Calcinador de lecho fluidizado (10).

3.4.3. Instrumentación y control

Con objeto de tener una operación eficiente, la temperatura de calcinación, la temperatura del sistema de secado y los niveles del lecho fluidizado deben ser controlados adecuadamente. La temperatura de calcinación se regulará a 880 ± 5 °C mediante un control de temperatura. El flujo de aire se mantiene para una capacidad determinada y el fuel se ajusta manualmente para conseguir una óptima relación fuel/aire necesaria para una buena combustión. El controlador de temperatura ajusta automáticamente la alimentación de carbonato para mantener la temperatura de calcinación al nivel predeterminado deseado.

La temperatura del sistema de secado se regula entre 135 y 175 °C, mediante un ajuste automático de la temperatura del agua de control añadida en el mezclador de paletas.

Los dos lechos fluidizados (calcinación y enfriado) se mantienen a los niveles deseados mediante controladores de nivel del lecho. Hay unas tomas de presión que indican la profundidad del lecho midiendo la presión diferencial a través del lecho fluidizado. Esta señal de presión se transmite a un controlador de nivel, que automáticamente ajusta la válvula de transferencia que controla el flujo de partículas que salen del lecho, manteniendo así el lecho fluidizado al nivel o profundidad prefijado.

Para orientar al operario, las presiones y temperaturas se miden en diversos puntos del sistema.

Un quemador de precalentamiento en la cámara de enfriamiento sirve en las operaciones de puesta en marcha para calentar el lecho fluidizado a la temperatura de combustión del fuel.

Un calcinador de lecho fluidizado puede ser operado por una sola persona, ya que los controles están centralizados y el proceso es fácilmente controlado. El sistema puede ser rápidamente puesto fuera de servicio en 15 a 30 min, ya que el contenido del reactor no tiene que ser eliminado. La puesta en marcha requiere alrededor de una hora, incluso después de un paro de dos días. Por otra parte, un reactor frío requiere de 6 a 12 h para alcanzar la temperatura de calcinación.

3.4.4. Prestaciones y problemas de operación

Un lecho fluidizado puede ser operado a distintas capacidades de producción (de 70 a 100%) en relación a la producción de diseño.

Como se ha indicado, el calcinador de lecho fluidizado proporciona un producto granulado de buena uniformidad. El volumen de partículas después del apagado es bajo y la fracción de CaO activo está en el rango de 85-88%. Las temperaturas de calcinación uniformes contribuyen a estas características. No existen sobrequemados en una unidad de lecho fluidizado debido a que se opera a una temperatura baja y estrictamente controlada.

El consumo de energía depende del modo de llevar la operación. Con un adecuado control, el calor que se necesita por kg de producto es de alrededor de 1750 kcal. El consumo de potencia es mayor que el necesario en un horno de cal convencional, debido a la potencia requerida para mantener el lecho fluidizado. La potencia total, incluyendo la necesaria para los motores auxiliares, es de alrededor de 125 kWh por t de cal.

El alimentador rotativo y el molino de mezcla están sujetos a un severo desgaste y requieren ser reconstruidos cada seis meses. Normalmente, se tienen recambios de los elementos rotativos con objeto de evitar las paradas. Los elementos gastados son reparados y reutilizados.

En la cámara de reacción se puede producir un residuo de escoria a partir de las impurezas que existen en los fangos. Esta formación de escoria puede hacer precisa una parada, dos o tres veces al año, con objeto de limpiar la unidad. El tiempo total para el enfriado, limpieza y puesta en marcha es de dos o tres días.

Un calcinador de lecho fluidizado puede ser térmicamente más eficiente que un horno rotatorio debido a su diseño básico y a las condiciones de operación. Estas condiciones se relacionan con las pérdidas por radiación ocurridas en el horno de cal, la temperatura del producto, la temperatura de salida de los gases y las pérdidas de calor por el reciclado de partículas desde los lavadores de polvo al lavador del lodo de cal. Las pérdidas de calor por radiación es uno de los

factores que más contribuyen a su elevado consumo de combustible. Una comparación de las condiciones de funcionamiento para los dos tipos de calcinadores se muestra en la Tabla 3.VII.

TABLA 3.VII

Comparación de las condiciones de operación para el horno de cal y el calcinador de lecho fluidizado (11).

	Horno rotatorio	Lecho fluidizado
Pérdidas por radiación, % del total	15-25	1,0-2,0
Temperatura del producto (con enfriadores), °C	260-980	204-316
Temperatura de salida del gas, °C	204-371	149
Reciclado de polvo, % de alimentación	25	12,5

En la Tabla 3.VIII se muestra el resultado de un análisis económico realizado para una fábrica de pasta con una producción de 1000 t/día. En ella se pueden observar los ahorros potenciales que se derivan de la utilización de un sistema de calcinación en lecho fluidizado. Además de los ahorros reseñados, se tienen otras ventajas tales como una reducción del espacio requerido, menor gasto de capital, bajo mantenimiento, flexibilidad de operación y capacidad para captar y quemar los compuestos de azufre.

TABLA 3.VIII

Ahorros potenciales en los costes de funcionamiento con la utilización de un sistema integrado de calcinación en lecho fluidizado (11).

	Lecho fluidizado	Horno rotatorio	Ahorros \$/día
Carga de lodo, t/día	433	509	1000
Aporte de cal, t/día	1,1	5,9	210
Partículas (Grits), pérdidas sosa, kg/día	29	152	20
Recuperación sosa partículas (dregs), %	97	90	72
Bomba vacío filtro precapa, kW	164	290	
Triturador cal caliente, kW		3,7	7
Fuel adicional MJ/t cal		2315	1500
Diferencia de potencia, kW	1074	768	-234
Ahorros totales/día			2672
Ahorros/año, \$			935200

3.4.5. Emisiones al aire

El control de las emisiones al aire se hace con un lavador de gases húmedo (scrubber) de tipo Venturi después de los separadores ciclónicos secos. Los límites de emisión son fácilmente controlables. Las emisiones de TRS son más bajas que las de los hornos rotativos convencionales y cumplen con las especificaciones de emisiones de la EPA.

3.5. OTROS TIPOS DE CALCINADORES

Se han desarrollado otros tipos de calcinadores para calcinar la cal. Uno de ellos (18), denominado Regenerador Vertical de Cal (VLR), está diseñado para reemplazar la tecnología existente en los hornos rotativos mediante un precalentador ciclónico estático y un calcinador tipo instantáneo (flash).

Según los que lo manufacturan, el sistema estático VLR ofrece numerosas ventajas sobre el horno rotativo. Los refractarios duran mucho más debido a la eliminación de esfuerzos mecánicos y a que los esfuerzos térmicos son menores. La reducción de pérdidas por radiación resulta en un menor consumo de fuel. Los capítulos de mantenimiento tradicionales en el horno rotativo, tales como las alineaciones del horno y engranajes, el mantenimiento de los reductores y la lubricación de los rodillos, se eliminan con el sistema VLR. Adicionalmente, el sistema de quemado en el VLR se controla mediante un simple controlador PID (Control de acción proporcional integral derivativa), por oposición a la operación de un quemador tradicional. Otra ventaja reclamada para el sistema VLR es el tiempo de recuperación después de las paradas. En un horno rotatorio el tiempo de residencia del material es de 3 a 4 horas. En el sistema VLR este tiempo se reduce a 30-40 segundos.

En este sistema, el material procedente de un filtro de precapa entra en el VLR a través de una entrada de aire especialmente diseñada y es secado instantáneamente (Flash) y conducido a la parte superior de un ciclón colector. El material que no es conducido al ciclón superior cae a un rompedor de agregados rotativo, donde es reducido de tamaño y conducido al ciclón superior.

Después del calentamiento y recolección, el material pasa a través de dos estadios de calentamiento. La temperatura se eleva desde 120 °C a 700 °C. Desde el último estadio de precalentamiento el material entra en el calcinador instantáneo, en donde el dióxido de carbono se desprende del carbonato cálcico para producir cal. El material y el gas dejan el calcinador y entran en un ciclón colector a 950 °C. Desde el ciclón recolector, una porción del material se recicla al calcinador instantáneo mientras que el resto entra en los ciclones de enfriamiento. El sistema de recirculación asegura la calidad del producto.

Los ciclones de enfriamiento enfrían la cal desde 900 °C hasta 195 °C. El producto enfriado se transporta al sistema de manutención de la cal.

3.6. ALGUNAS REALIZACIONES RECIENTES EN LA CALCINACION

Recientemente, la firma Smidth anunció la puesta en marcha del mayor horno de cal existente en el mundo suministrado a la firma Buckeye Cellulose en Perry, Florida (19). Sus características principales se citan a continuación:

Alimentación mediante cinta transportadora. La utilización de filtros de lodos de cal más eficientes ha hecho posible incrementar el contenido en sólidos alimentados al horno hasta un contenido en materia seca de 70-85%. La tradicional alimentación mediante tornillo no es adecuada para este tipo de hornos y las cintas transportadoras consumen menos energía (3-4 kWh).

Enfriadores satélite. Los enfriadores satélite no están recubiertos y facilitan un eficiente intercambio de calor entre el material y el aire secundario que entra en el horno. La temperatura del producto final es aproximadamente de 140 °C.

Recubrimientos. Exceptuando en la zona de cadenas, los hornos tienen una doble capa incorporando ladrillos de alto grado de aislamiento. En la zona del quemador se recomiendan ladrillos de silimanita y la vida del recubrimiento de la zona de quemado es normalmente de 3 a 5 años.

Recientemente, en casi todos los hornos de Escandinavia se ha instalado una constricción de salida alta que contribuye a la retención del material, de tal modo que el recubrimiento queda más protegido y se asegura un tiempo de retención algo mayor, pudiendo efectuar la calcinación a más bajas temperaturas.

Interiores. Los interiores consisten en un diseño especial del sistema de cadenas con objeto de obtener un buen coeficiente de transferencia y reducir la pérdida de polvo. El sistema de cadenas es seguido de una sección de elevadores de acero y elevadores de refractario con objeto de asegurar la máxima transferencia de calor.

Quemadores. Pueden instalarse quemadores para diferentes combustibles. Los combustibles utilizados son: Petróleo, gas, co-gas, polvo de madera, coque de petróleo, gases no condensables, metanol, trementina, hidrógeno y tall-oil. Los quemadores de petróleo son del tipo atomizador con un intervalo de regulación de potencia del 90%.

Precipitadores. Debido a las exigencias ambientales en cuanto a emisiones de los hornos de petróleo y gas, éstas deben limitarse a 50-150 mg/m³N (seco).

Recientemente, los precipitadores electrostáticos han reemplazado a los lavadores Venturi.

Las regulaciones sobre emisiones de TRS se cumplen sin "scrubbers" mejorando el control del proceso y lavando mejor los fangos.

Por otro lado, los lodos precipitados son recogidos en forma seca y pueden mandarse al horno secos, en lugar de en forma de lechada. Ello ahorra las calorías necesarias para evaporar agua, incrementa la

producción del horno y reduce la carga en el filtro de lodos. Para hornos de tipo medio a grande estas ventajas compensan ampliamente el mayor costo inicial de un precipitador comparado con un lavador (scrubber).

Control automático. El control de un horno rotativo es difícil e incluso imposible por la simple aplicación de modelos matemáticos. Es posible entrenar un operador para controlar el horno basándose en un número limitado y a veces no fiable de medidas, que se caracterizan por la no linealidad y esperas de tiempo.

Smith ha desarrollado un sistema computerizado basado en un concepto de control llamado Fuzzy-Logic. Como en el caso de un operador, el control se define por un conjunto de reglas verbalmente formuladas.

De cinco a siete medidas indican el estado operativo del horno y un programa basado en 50-80 reglas prácticas decide la acción a tomar para mantener el horno en una operación estable.

En más de 15 instalaciones se ha demostrado que el control por computadora es posible y práctico. Comparado con una operación manual, se consigue un ahorro de combustible del 2 al 4% y la vida de los recubrimientos se puede incrementar en un 50%, obteniendo una mejor calidad de óxido de calcio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rydholm Sven A., **Pulping Processes**, Interscience Publishers, New York, (1967), 801
- (2) FLS-Newsfront. The rotary kiln process in the pulp industry. Folleto de F.L. Smidth, (1975)
- (3) Kramm D.J., Schultz W. L. En Cap. 6 "Lime reburning". **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes** Ed. Gerald Hough. Tappi Press. (1985). 269-297
- (4) Casey J. P., **Casey's reports on paper and the paper industry. Report No.1 Chemical and mechanical Pulping**. Marcel Dekker Inc. (1984).
- (5) Haas, M.E. "New recausticizing plant reduces energy 30%". **Tappi Journal**. Vol 66, no 7 (1983), 39-42
- (6) Adams, T.N. "Lime reburning". Cap. XXII en **Pulp and Paper Manufacture**. Vol 5: Alkaline Pulping. Joint Textbook Committee of the Paper Industry (1989).
- (7) FLS Lime reburning package. Folleto de F.L. Smidth, (1977)
- (8) Rotary kiln systems for mineral processing. Folleto de F.L. Smidth, (1981)
- (9) The new Fuller-Traylor lime sludge kiln system may cut you energy cost in half. Folleto de Fuller Company. (sin fecha).
- (10) Smook, G.A. **Handbook for Pulp and Paper Technologists**. Cap 27. Joint Textbook Committee of the Paper Industry (1989).
- (11) Mehra, N.K. "Recausticizing and lime mud reburning. An integrated approach". **Tappi Journal**, vol 62, no 9 (1979), 47-51
- (12) García Barquín J.M., Mosarro J. El coque de petróleo y su uso en el horno de cal. **Información Técnico-económica**. Octubre-Diciembre (1986). pág. 327
- (13) Lyytinen H. Biomass gasification as fuel supply for lime kilns: description of recent installations. **Tappi**. Julio (1987)
- (14) Kiln control... using fuzzy logic. **FLS-Newsfront**. Folleto de F.L. Smidth (1979).
- (15) Automatic kiln control system for mineral procesing plants. Folleto de F.L. Smidth, (1980).
- (16) Lime reburning kilns. Folleto de Ahlström. (1984).
- (17) Dorr-Oliver. En **The fluid bed calciner**. **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes** Ed. Gerald Hough. Tappi Press. (1985). 269-297

- (18) Vertical lime regenerator. Process description. **Información de Fuller.** (1.989).
- (19) Anónimo. Smidth delivers world's largest lime reburning kiln. **Paper.** 2 marzo 1987.

Otra bibliografía consultada, no citada.

- (20) Simonsen H.I., Azarniouch M.K., Survey, simulation and evaluation of energy consumption in lime kilns. **Pulp & Paper Canada.** 88:4 (1987)
- (21) Anónimo. High density chain system. Refractory system with discharge end dams. Retractable fedd belt conveyor. **Información de Bolinden Allis.** Sin fecha.