XXI.- EFECTO DE LA CENIZA DEL COMBUSTIBLE EN EL DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO

pfernandezdiez.es

Introducción	*785*
Diseño del hogar para la evacuación de la ceniza	*787*
Contenido de ceniza en el carbón	*787*
a) Hogares de ceniza seca, b) Hogares de ceniza líquida	*788*
Deposición de la ceniza, escorificación y ensuciamiento	*789*
Características de la ceniza del carbón: Origen de la ceniza del carbón	*790*
Composición mineralógica	*791*
Composición química	*791*
Fusibilidad de la ceniza	*794*
Influencia de los elementos de la ceniza	*796*
Clasificación de las cenizas; efecto del Fe	*796*
Relación entre componentes básicos y ácidos	*797*
Viscosidad de la ceniza	*798*
Influencia de los álcalis en el ensuciamiento	*800*
Relación entre la viscosidad y la temperatura de la ceniza de un carbón	*802*
Métodos de caracterización de la ceniza: clasificación	*804*
Índice de escorificación R_s para ceniza lignítica*	*805*
Índice de escorificación viscosidad-temperatura, Rvs	*805*
Índice de ensuciamiento R_f de las cenizas bituminosa y lignítica	*806*
Efecto de la ceniza del carbón en el diseño de la caldera	*807*
Diseño del hogar	*807*
Efecto de la escorificación en el tamaño del hogar	*809*
Diseño del paso de convección	*810*
Erosión de la ceniza volante en polvo	*811*
Efecto de las variables de funcionamiento	*811*
Aplicación de los sistemas de diagnóstico de caldera	*812*
Métodos no habituales de evaluación de la ceniza: Hogar incinerador de laboratorio	*814*
Medida de la viscosidad y de la resistencia de sinterización de la ceniza	*815*
Corrosión de la ceniza de carbón	*816*
Características generales de la corrosión	*817*
Depósitos de cenizas corrosivas: capas exterior, intermedia e interior	*818*
Mecanismos de la corrosión	*819*
Ceniza del fuelóleo: origen y liberación de la ceniza durante la combustión	*821*
Formación y deposición de las cenizas de aceites	*823*
a) Características de la ceniza del fuelóleo	*823*
b) Diseño de la caldera y funcionamiento	*824*
Corrosión de la ceniza del aceite, a alta y baja temperatura	*825*
Métodos de control del ensuciamiento y escorificación en calderas	*827*
Suministro de fuelóleo y control del exceso de aire	*828*
Referencias	*832*

La utilización de los combustibles fósiles para la generación de vapor depende en gran medida de la capacidad del equipo para adaptarse a las cenizas de la combustión. La ceniza reduce el poder calorífico del combustible, y supone cargas adicionales en el almacenamiento, manipulación y preparación del combustible, precisando de equipos para recoger, retirar y deshacerse de ellas.

Para el carbón, las cantidades de ceniza que se manipulan pueden ser considerables; si se considera, por ejemplo, una unidad generadora de vapor de una planta termoeléctrica de 650 MW, que quema carbón de poder calorífico 10.000 Btu/lb (23.250 kJ/kg) y un 10% de ceniza en peso:

La unidad quemaría unas 272 Ton/h de carbón, y produciría más de 635 Ton/día de ceniza

En las calderas que queman carbón pulverizado, la mayor parte de la ceniza se transporta por los humos fuera de los límites del hogar.

Las partículas abrasivas de ceniza que se encuentran en suspensión en el flujo de humos, pueden provocar problemas de erosión en las superficies termointercambiadoras del paso de convección. El problema más importante relacionado con la ceniza es el de la acumulación, ya que durante el proceso de combustión el mineral que forma la ceniza se libera del carbón a temperaturas del orden de 3000ºF (1650ºC), que están muy por encima de la temperatura de fusión de la mayor parte de los minerales; al arder el combustible, dicha ceniza se libera en forma viscosa, y una fracción de ella impacta y se adhiere a las paredes del hogar que, dadas las enormes cantidades involucradas en el proceso, pueden interferir el funcionamiento normal de la caldera.

La acumulación de ceniza en las paredes del hogar:

- *Dificulta la transferencia de calor*

- *Retrasa la refrigeración de los humos por lo que se incrementa la temperatura de los gases que salen del hogar, provocando un aumento de la temperatura del vapor*

- *Extiende los problemas de deposición de ceniza a* { *- los sobrecalentadores verticales* ; *- otras superficies del paso de convección* }

En ciertas condiciones, los depósitos de ceniza pueden provocar corrosión del lado de humos en las superficies tubulares sobre las que se acumulan.

En casos extremos, la acumulación incontrolada de deposiciones de ceniza se puede desarrollar hasta el punto de bloquear los pasos del flujo de humos a través de los bancos tubulares, llegándose a parar la unidad para proceder a su eliminación; también se pueden desprender grandes deposiciones de ceniza en la parte superior del hogar y caer, dañando zonas de la parte inferior del mismo.

La importancia de las características de la ceniza del carbón sobre el diseño de la caldera se indica en la Fig XXI.1, en la que se compara el tamaño de dos calderas, similares en cuanto a la capacidad de generación de vapor en iguales condiciones de p y T, que queman gas y carbón.

Las calderas se diseñan para quemar satisfactoriamente una gran variedad de carbones; la realidad es que ninguna unidad puede mantener perfectamente las mismas características funcionales con todos los tipos de carbón, por lo que hay que proceder a la optimización del diseño teniendo presentes los problemas relacionados con la ceniza.

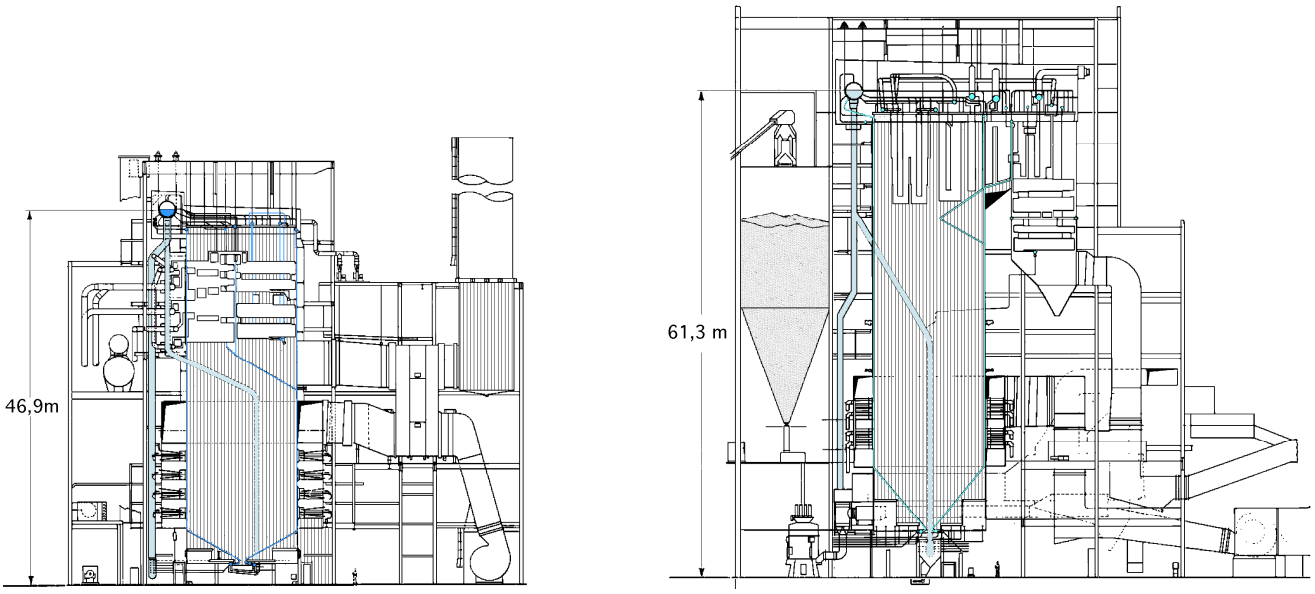


Fig XXI.1.- Tamaño relativo de dos calderas que queman gas y carbón, respectivamente

XXI.1.- DISEÑO DEL HOGAR PARA LA EVACUACIÓN DE LA CENIZA

Contenido de ceniza en el carbón.- El contenido de ceniza a considerar es el que tiene el carbón en el punto de utilización; en carbones bituminosos, son raros valores por debajo del 3÷4%, mientras que en otros carbones pueden tener contenidos de ceniza del orden del 40%. Muchos carbones con altos contenidos de ceniza queman bien en las calderas de centrales termoeléctricas, habiéndose incrementado su utilización en aquellas zonas en las que representan una oferta económica como combustible.

Para el diseño del hogar y evaluar el combustible, el contenido de ceniza se considera en peso referido a la unidad de aporte de calor, como lb_{ceniza} por millón de Btu; este parámetro se calcula en la forma:

$$\frac{Ceniza\ (\%\ en\ peso)}{P_{cal.\ superior}\ (Btu/lb)} \times 10^4 = \frac{lb_{ceniza}}{10^6\ Btu} \quad ó \quad \frac{Ceniza\ (\%\ en\ peso)}{P_{cal.\ superior}\ (kJ/kg)} \times 10^3 = \frac{kg_{ceniza}}{MJ}$$

y cuya importancia se indica en la Tabla XXI.1 que recoge los análisis de tres combustibles, en los que:

- El contenido en ceniza es del 9÷10% en peso

- El contenido en ceniza de cada uno de los tres combustibles varía significativamente desde el punto de vista del aporte calorífico

- Para un mismo aporte calorífico, el lignito introduce una cantidad de ceniza que es tres veces la que corresponde al carbón bituminoso alto en volátiles

Tabla XXI.1.- Análisis inmediatos de tres carbones seleccionados

	Humedad %	*Materias volátiles %*	*Carbono fijo %*	*Ceniza %*	*Poder calorífico Btu / lb*	$\frac{lb_{ceniza}}{10^6\ Btu}$
Bituminoso alto en volátiles	*3,1*	*42,2*	*45,4*	*9,4*	*12770*	*7,4*
Subbituminoso	*23,8*	*36,9*	*29,5*	*9,8*	*8683*	*11,3*
Lignito	*45,9*	*22,7*	*21,8*	*9,6*	*4469*	*21,5*

Para manipular la ceniza originada en la combustión del carbón, dentro del campo de las grandes calderas de las plantas termoeléctricas, se utilizan dos tipos de diseño de hogar muy diferentes, según la ceniza sea: $\begin{cases} \textit{- seca (hogar con fondo seco)} \\ \textit{- líquida (hogar con fondo húmedo)} \end{cases}$

a) Hogares de ceniza seca.- Las calderas modernas que queman carbón pulverizado, usan una disposición de hogar con fondo seco, Fig XXI.2, en las que la mayor parte de la ceniza, entre el 70÷80% del total, se arrastra por los humos y se transporta fuera del hogar como ceniza volante en polvo.

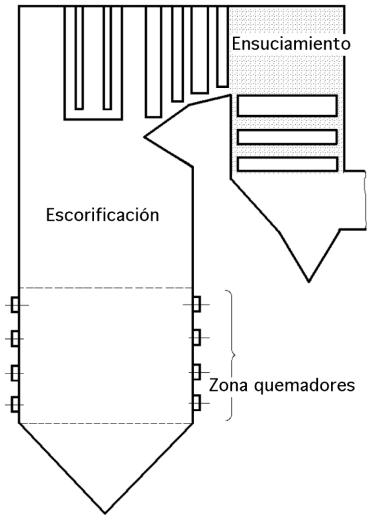


Fig XXI.2.- Zonas de deposición en una caldera que quema carbón

- Las partículas más gruesas en suspensión, salen del flujo de humos como consecuencia de los cambios de dirección de dicho flujo, y se recogen en forma de polvo en tolvas dispuestas bajo el economizador y calentadores de aire

- Las partículas más finas permanecen en suspensión y se transportan fuera de la unidad para ser captadas por un equipo de control de partículas

- El resto de la ceniza en forma de escoria, entre el 20÷30% del total, se recoge por medio de una tolva configurada por los paneles tubulares de las paredes frontal y posterior del hogar, la cual descarga a través de una abertura de 3÷4 ft = (0,9÷1,2 m) de ancho

b) Hogares de ceniza líquida.- También conocidos como de escoria fundida, se desarrollaron para resolver los problemas de deposición y evacuación de la ceniza cuando se quemaban carbones con cenizas de baja temperatura de fusión, en hogares de ceniza seca. Estas unidades se diseñaron para mantener la ceniza en estado fluido en la parte baja del hogar, la cual se recogía en las paredes y en otras superficies de la parte inferior del mismo, y se extraía de forma continua a través

de una piquera ubicada en la solera del hogar, en la que mediante unos tanques de agua posicionados bajo la piquera, la ceniza fundida solidificaba en forma granular.

Los hogares de escoria fundida se han utilizado con diversos sistemas de combustión, lo mismo en: *- Lecho suspendido de carbón pulverizado*; *- Unidades dotadas de combustor ciclón u hogar ciclón*

La aplicación de hogares de ceniza líquida se limita a carbones cuyas cenizas tienen unas características de viscosidad adecuadas, de forma que se pueda mantener su fluidez dentro de un margen razonable de cargas de la unidad generadora de vapor.

- Para asegurar la escoria suficiente con la que se puedan mantener los revestimientos de escoria fundida, es necesario un contenido mínimo de ceniza

- Una de las ventajas de la combustión en hogares con fondo húmedo es la reducción de la cantidad de ceniza volante en polvo que se produce en el proceso.

- En aplicaciones de hogares con fondo húmedo para carbón pulverizado, prácticamente el 50% del total de la ceniza se recoge en el hogar

- En aplicaciones con hogar ciclón la retención de cenizas en el hogar puede llegar hasta el 80% del total de ceniza

Las altas temperaturas requeridas por un hogar con fondo húmedo conducen a una elevada formación de NO_x.

Deposición de la ceniza.- El paso de la ceniza a través de la caldera va acompañado de reacciones químicas y de fuerzas que facilitan la deposición de la ceniza sobre las superficies absorbentes de calor. La amplitud y naturaleza de la deposición de ceniza y la estructura de los depósitos varían debido a una serie de factores, como la:

- Composición de las partículas, tamaño y perfil de las partículas

- Temperatura de las partículas y de las superficies termointercambiadoras

- Velocidad de los humos

- Configuración del flujo

Las diferencias existentes entre los mecanismos de deposición utilizados, implican dos tipos de deposición de ceniza a alta temperatura.

Escorificación.- Es la formación de depósitos fundidos, parcialmente derretidos en las paredes del hogar y en otras superficies expuestas al calor por radiación; la escorificación se puede extender a las superficies de convección, si las temperaturas de los humos no se han reducido lo suficiente al salir del hogar. Para que una partícula de ceniza se pueda adherir a una superficie limpia y constituir una deposición, debe tener una viscosidad lo suficientemente baja como para que pueda

mojar la superficie.

En las superficies tubulares limpias, raras veces se forman depósitos de escoria, ya que antes de que se produzcan deposiciones significativas tiene que transcurrir un período determinado de acondicionamiento, en las siguientes fases:

a) Conforme las partículas de ceniza se aproximan a un tubo limpio, si no existe un impacto directo de la llama sobre la superficie considerada, la mayoría de ellas tiende a resolidificar debido a la temperatura relativamente baja de la superficie tubular

b) Debido al impacto con la superficie tubular, las partículas se fracturan y dispersan parcialmente en el flujo de humos; sin embargo, tras un período de tiempo se comienza a formar sobre el tubo una capa base, como consecuencia de la sedimentación de partículas finas o de la acumulación gradual de partículas con componentes de bajo punto de fusión

c) Conforme crece el espesor de la capa base, la temperatura de la cara del lado del fuego aumenta de forma significativa respecto a la temperatura de la superficie tubular

d) A veces, la temperatura exterior de la capa supera la del punto de fusión de la mayoría de los componentes de la ceniza, con lo que la superficie exterior de la deposición comienza a derretirse, y el proceso se acelera porque la escoria en estado plástico atrapa todas las partículas que impactan sobre la deposición

e) Finalmente, el espesor de la deposición llega a un estado de equilibrio cuando la escoria comienza a fluir, o bien cuando alcanza un peso tan grande que se desprende de los tubos y cae

Según sean la resistencia y características físicas de la deposición, los sopladores de aire o de vapor tienen que controlar y eliminar la mayor parte de la misma; la deposición base queda adherida al tubo, facilitando deposiciones ulteriores que se suelen acumular con mucha más rapidez.

Ensuciamiento.- Se define como la formación de deposiciones aglomeradas a alta temperatura sobre las superficies termointercambiadoras de convección (sobrecalentadores y recalentadores), que no están expuestas en ningún caso, al calor por radiación. El ensuciamiento está causado por la vaporización, durante el proceso de la combustión, de los elementos volátiles inorgánicos que contiene el carbón. Como en la sección de convección de la caldera se absorbe calor a menor temperatura, los compuestos formados condensan sobre las partículas de ceniza y sobre la superficie termointercambiadora, formando una sustancia viscosa sobre la que se inicia la deposición del polvo de ceniza.

XXI.2.- CARACTERÍSTICAS DE LA CENIZA DEL CARBÓN

Origen de la ceniza del carbón.- La materia mineral que forma parte del carbón se clasifica en intrínseca y extrínseca y, cuando se quema, forma la ceniza.

La materia mineral intrínseca es la que está combinada con el carbón, y proviene de los ele-

mentos químicos que coexistían con la vegetación a partir de la cual se formó el carbón y de los elementos que se enlazaron químicamente a éste durante su formación.

La materia mineral extraña a la estructura orgánica del carbón, incluye los materiales transportados por el aire ambiente o por el agua, que sedimentaron en el yacimiento del carbón durante o después de su formación; consta de formas minerales asociadas a arcillas, esquistos, pizarras, areniscas o calizas, y otras materias que cubren un amplio intervalo de tamaños.

Otros materiales extraños se pueden añadir en el proceso de laboreo en mina o durante el transporte del combustible hasta su punto de utilización.

Composición mineralógica.- El análisis mineralógico requiere de técnicas de incineración a baja temperatura, para separar la materia mineral de la parte orgánica del carbón; los procedimientos de incineración a alta temperatura alteran sustancialmente las formas minerales.

Por medio de $\begin{cases} \text{- métodos de incineración a baja temperatura} \\ \text{- sofisticadas técnicas analíticas} \end{cases}$, se ha logrado identificar una enorme variedad de especies minerales en el carbón, que comprende prácticamente, el espectro completo de las principales formas minerales que se encuentran en la corteza terrestre. La mayoría de estos minerales se puede considerar como minerales de arcilla (silicatos de aluminio), sulfuros/sulfatos, carbonatos, cloruros, sílice/silicatos, y óxidos, Tabla XXI.2.

Tabla XXI.2.- Minerales comunes encontrados en el carbón

Minerales de arcillas	*Montmorillonita*	$Al_2\,Si_4\,O_{10}\,(OH)_2\,H_2O$
	Illita	$K\,Al_2\,(Al\,Si_3O_{10})(H_2O)$
	Caolinita	$Al_4\,Si_4\,O_{10}\,(OH)_8$
Minerales de sulfuros	*Pirita*	$Fe\,S_2$
Minerales de sulfatos	*Yeso*	$Ca\,SO_4\,2H_2O$
	Anhidrita	$Ca\,SO_4$
	Jarosita	$(Na, K)\,Fe_3\,(SO_4)\,2(OH)_6$
Minerales de carbonatos	*Calcita*	$Ca\,CO_3$
	Dolomía	$(Ca, Mg)\,CO_3$
	Siderita	$Fe\,CO_3$
	Anquerita	$(Ca, Fe, Mg)\,CO_3$
Minerales de cloruros	*Halita*	$Na\,Cl$
	Silvita	$K\,Cl$
Minerales de silicatos	*Cuarzo*	SiO_2
	Albita	$Na\,Al\,Si_3\,O_8$
	Ortoclasa	$K\,Al\,Si_3\,O_8$
Minerales de óxidos	*Hematina*	$Fe\,CO_3$
	Magnetita	$Fe_3\,O_4$
	Rutilo	TiO_2

Composición química.- El análisis elemental de la ceniza se realiza sobre una muestra de ceniza del carbón, obtenida según el procedimiento de incineración D-3174 de la ASTM. El carbón pulverizado se quema en un hogar con atmósfera oxidante a temperaturas entre $\begin{cases} 1290°F \div 1370°F \\ 699°C \div 743°C \end{cases}$

Los elementos presentes en la ceniza se determinan cuantitativamente mediante espectroscopia de emisión y fotometría de llama, y se anotan como % en peso de sus correspondientes óxidos. La ceniza del carbón se compone de sílice, Al, Fe y Ca, y menores cantidades de otros elementos, como el Mg, Ti, Na y K. El análisis elemental identifica también el P como P_2O_5, que se presenta en muy pequeña cantidad y a veces se ignora, y el S como SO_3 que suele estar presente en forma de sulfato de uno de los metales.

Los porcentajes de cada uno de los elementos individuales pueden variar ampliamente según el tipo de carbón; la diferencia entre las características específicas de las cenizas que proceden de viejos carbones, de alta calidad, y la que corresponde a carbones más jóvenes, de menor calidad, resultan evidentes:

- Los carbones bituminosos tienen mayores niveles de sílice, Al y Fe

- Los carbones subbituminosos (de menor calidad) y los lignitos, cuentan con niveles de metales alcalinos Ca, Mg y Na mayores, Tabla XXI.3

Tabla XXI.3.- Contenidos y temperaturas de fusión de cenizas de carbones y lignitos de USA

Tipo	*Bituminoso Bajos volátiles*	*Bituminoso Altos volátiles*				*Subbituminoso*	*Lignito*
Capa	*Pocahontas 3*	*N° 9*	*N° 6*	*Pittsburgh*	*---*	*Antelope*	*Texas*
Ubicación	*W.Virginia*	*Ohio*	*Illinois*	*W.Virginia*	*Utah*	*Wyoming*	*Texas*
Ceniza, % s.s.	*12,3*	*14,1*	*17,4*	*10,9*	*17,1*	*6,6*	*12,8*
Azufre, % s.s.	*0,7*	*3,3*	*4,2*	*3,5*	*0,8*	*0,4*	*1,1*
Análisis de ceniza, % en peso							
SiO_2	*60*	*47,3*	*47,5*	*37,6*	*6111,1*	*28,6*	*41,8*
Al_2O_3	*30*	*23*	*17,9*	*20,1*	*211,6*	*11,7*	*13,6*
TiO_2	*1,6*	*1*	*0,8*	*0,8*	*1,1*	*0,9*	*1,5*
Fe_2O_3	*4*	*22,8*	*20,1*	*29,3*	*4,6*	*6,9*	*6,6*
Ca O	*0,6*	*1,3*	*5,8*	*4,3*	*4,6*	*27,4*	*17,6*
Mg O	*0,6*	*0,9*	*1*	*1,3*	*1*	*4,5*	*2,5*
Na_2O	*0,5*	*0,3*	*0,4*	*0,8*	*1*	*2,7*	*0,6*
K_2O	*1,5*	*2*	*1,8*	*1,6*	*1,2*	*0,5*	*0,1*
SO_3	*1,1*	*1,2*	*4,6*	*4*	*2,9*	*14,2*	*14,6*
P_2O_5	*0,1*	*0,2*	*0,1*	*0,2*	*0,4*	*2,3*	*0,1*
FUSIBILIDAD DE LA CENIZA							
Temperatura de deformación inicial, °F							
Reductora	*2.900+*	*2030*	*2000*	*2030*	*2180*	*2280*	*1975*
Oxidante	*2.900+*	*2420*	*2300*	*2265*	*2240*	*2275*	*2070*
Temperatura de ablandamiento, °F							
Reductora	*-*	*2450*	*2160*	*2175*	*2215*	*2290*	*2130*
Oxidante	*-*	*2605*	*2430*	*2385*	*2300*	*2285*	*2190*
Temperatura hemisférica, °F							
Reductora	*-*	*2480*	*2180*	*2225*	*2245*	*2295*	*2150*
Oxidante	*-*	*2620*	*2450*	*2450*	*2325*	*2290*	*2210*
Temperatura de fluidificación, °F							
Reductora	*-*	*2620*	*2320*	*2370*	*2330*	*2315*	*2240*
Oxidante	*-*	*2670*	*2610*	*2540*	*2410*	*2300*	*2290*

Aunque los componentes de la ceniza se consignan como óxidos, en realidad se presentan como una mezcla de silicatos, óxidos y sulfatos, con pequeñas cantidades de otros compuestos.

- Los silicatos se originan a partir de los minerales de cuarzo y arcilla, y contribuyen a los contenidos de sílice, Al, Na y gran parte del K.

- La principal fuente del óxido de hierro es la pirita FeS_2 que se oxida para formar ferrita Fe_2O_3 y óxidos de S.

- Parte del S orgánico y pirítico que se oxida, se combina con el Ca y el Mg para formar sulfatos.

- Los óxidos de Ca y Mg son consecuencia de la pérdida de CO_2 en los minerales carbonatados, como la calcita $CaCO_3$ y la dolomía $(Ca\ Mg)CO_3$

- En los carbones de baja calidad se puede originar una mayor proporción de óxidos de Na, Ca y Mg.

Si la materia mineral está repartida uniformemente por todo el carbón, la composición de cada una de las partículas resultantes de la combustión es la misma que la de la masa de ceniza determinada mediante su análisis; todos los carbones contienen materia mineral pura distribuida irregularmente en alguna de las formas minerales, Tabla XXI.2.

Cuando se pulveriza el carbón unas partículas son: $\begin{cases} \text{- carbón con toda la materia mineral intrínseca} \\ \text{- materia mineral pura} \\ \text{- combinación de ambas} \end{cases}$

Como las partículas de carbón se queman en suspensión, la composición de una partícula individual de ceniza depende de las formas de materia mineral incluidas en la partícula de carbón, por lo que la composición individual de la partícula de ceniza puede diferir significativamente de la composición de la masa global de la ceniza.

Durante la combustión, las partículas de ceniza están expuestas a temperaturas del orden de 3000ºF (1650ºC) y a una gran variedad de regímenes de calentamiento y enfriamiento. La atmósfera en la zona del quemador (recinto de fuego) puede variar desde muy oxidante a muy reductora. Según sea la composición particular de cada partícula, las formas minerales presentes en la ceniza pueden reaccionar entre sí, o con los componentes $\begin{cases} \text{- orgánicos e inorgánicos del carbón} \\ \text{- gaseosos presentes en los humos, tales como el } SO_2 \end{cases}$

Los compuestos finales que se forman son los materiales que provocan los depósitos; estos compuestos pueden tener una gran variedad de temperaturas de fusión, incluso menores que las correspondientes a los componentes originales.

Las partículas que funden a bajas temperaturas y se mantienen en estado viscoso lo suficiente como para alcanzar una pared de hogar, se convierten en depósitos de escoria.

Los compuestos volátiles que vaporizan en el hogar, tienden a condensar y a producir ensuciamiento sobre las superficies calefactoras de convección, que están más frías que las del hogar.

El análisis elemental de la ceniza no identifica directamente ni los compuestos que provocan deposición, ni el mecanismo de su formación.

XXI.3.- FUSIBILIDAD DE LA CENIZA

La medida de la temperatura de fusibilidad de la ceniza es el método más extendido para predecir su comportamiento a altas temperaturas; para ello:

- Se prepara una muestra de ceniza mediante la combustión del carbón en condiciones oxidantes a temperaturas entre $\begin{cases} 1470°F \div 1650°F \\ 800°C \div 900°C \end{cases}$

- La ceniza obtenida se prensa para modelar una pirámide triangular o un cono que tenga 0,75" (19 mm) de alto y 0,25" (6,35 mm) en la base triangular

- El cono se calienta en un hogar con una velocidad controlada, a razón de 15°F (8°C) por minuto

- La atmósfera en el hogar se regula por medio de condiciones oxidantes o reductoras

- Conforme la muestra se va calentando, se anotan las temperaturas a las que el cono derrite y toma perfiles específicos, Fig XXI.3

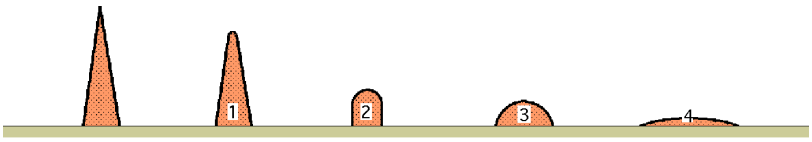


Fig XXI.3.- Perfiles específicos de cómo funde y se deforma la ceniza con la temperatura

Se toma nota de las cuatro temperaturas de deformación siguientes:

- Temperatura de deformación inicial, que es la temperatura a la que comienza a derretirse el vértice de la pirámide o muestra signos de deformación

- Temperatura de ablandamiento, que es la temperatura a la cual se ha deformado la muestra para tomar un perfil esférico, en el que la altura del cono es igual al ancho de la base, h = w; la temperatura de ablandamiento se conoce como temperatura de fusión.

- Temperatura hemisférica, que es la temperatura a la cual el cono se ha derretido hasta tomar un perfil hemisférico, con su altura igual a la mitad del ancho de su base h = w / 2

- Temperatura de fluidificación que es la temperatura a la cual el cono se ha fundido hasta tomar un perfil similar a una capa plana, con una altura máxima de 0,0625" (1,59 mm)

La determinación de la temperatura de fusión de las cenizas es un proceso empírico, estandarizado y reproducible con cierto grado de exactitud.

Las temperaturas de ablandamiento se suponen son las correspondientes a $h=w$, a no ser que se especifique lo contrario.

La deformación gradual del cono de ceniza es consecuencia de las diferencias que existen entre

las características de fusión de los distintos componentes.

Si la temperatura de la muestra aumenta, los compuestos que tienen menor punto de fusión comienzan a derretirse, provocando la deformación inicial. Si la temperatura de la muestra sigue subiendo, se derriten mayor número de componentes y el grado de deformación progresa hasta las etapas correspondientes a los puntos de ablandamiento y hemisférico, continuando el proceso hasta que la temperatura supera el punto de fusión de la mayoría de los constituyentes de la ceniza y se alcanza la etapa de fluidificación.

En muchos aspectos, el método de ensayo se parece más a la simulación de una combustión en un hogar mecánico, que a la de una combustión de carbón pulverizado en lecho suspendido.

En el ensayo de fusión de una ceniza con alto punto de fusión, a una velocidad de calentamiento de 15ºF (8ºC) por minuto, la transición desde el punto de deformación inicial hasta la fluidificación, puede durar más de dos horas.

En lugar del calentamiento lento y gradual que experimenta la muestra de ceniza durante el ensayo, el proceso que sufre la ceniza en un hogar que quema carbón pulverizado es el contrario, ya que las partículas de ceniza se calientan rápidamente y, posteriormente, se enfrían con una velocidad relativamente baja, conforme discurren por el hogar.

Durante la combustión del carbón pulverizado en el hogar, las partículas se calientan casi instantáneamente hasta una temperatura del orden de 3000ºF (1650ºC).

Cuando a la salida del hogar los humos van cediendo calor, la ceniza se enfría en un tiempo inferior a dos segundos hasta unos $\begin{cases} 1900°F \div 2200°F \\ 1038°C \div 1204°C \end{cases}$.

En *hogares con fondo seco*, las temperaturas de fusión son un indicativo del intervalo de temperaturas en el que una determinada parte de la ceniza está en estado viscoso.

- Las altas temperaturas de fusión indican que la ceniza liberada en el hogar se enfriará rápidamente hasta alcanzar un estado no viscoso con una mínima escorificación

- Las bajas temperaturas de fusión ponen de manifiesto que la ceniza permanecerá en un estado viscoso durante un tiempo mayor, con lo que las superficies del hogar quedan expuestas a deposiciones

Cuando las temperaturas en el hogar son inferiores a la temperatura de la deformación inicial, la mayor parte de las partículas de ceniza se encuentran en estado sólido seco; de esta forma, las partículas que impactan en las superficies termointercambiadoras rebotan y se incorporan de nuevo al flujo de humos o, como mucho, cubrirán la superficie como una capa de polvo que se puede retirar por medio de sopladores.

Para temperaturas en el hogar superiores a la de deformación inicial, la ceniza crece plásticamente y las partículas que impactan en las superficies tienden a adherirse a las mismas.

Cuando la temperatura de la superficie sobre la que se produce una deposición es igual o superior a la temperatura de fluidificación de la ceniza, la escoria adherida tiende a fluir desde esa superficie; aunque la escoria líquida no se puede controlar con los sopladores, las deposiciones autolimitan su espesor y no interfieren en la efectividad del proceso de transferencia de calor.

Cuando la temperatura de la superficie sobre la que se produce una deposición está en el campo plástico, entre las temperaturas de deformación inicial y hemisférica, la escoria es demasiado viscosa para fluir y continua creciendo en espesor; grandes diferencias entre las temperaturas de deformación inicial y hemisférica dan lugar a deposiciones que crecen rápidamente hasta adquirir grandes proporciones que son difíciles de controlar, porque los sopladores no pueden penetrar la costra plástica que se forma en la superficie de las mismas.

XXI.4.- INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE LA CENIZA

CLASIFICACIÓN DE LAS CENIZAS.- Sobre la base de su composición química, las cenizas del carbón se clasifican en cenizas $\begin{cases} \text{- lignítica que tienen } (Ca\,O + Mg\,O) > Fe_2O_3 \\ \text{- bituminosas que tienen } Fe_2O_3 > (Ca\,O + Mg\,O) \end{cases}$

Existen casos en que carbones $\begin{cases} \text{- lignítico} \\ \text{- subbituminoso} \end{cases}$ tienen ceniza bituminosa, y también hay carbones bituminosos que tienen ceniza lignítica.

Efecto del Fe.- Tiene una influencia dominante sobre las características de escorificación de los carbones que tienen ceniza tipo bituminoso. El hierro puede estar presente en el carbón bajo diversas formas minerales que incluyen: la pirita FeS_2, la siderita $FeCO_3$, la hematina Fe_2O_3, la magnetita Fe_3O_4 y la anquerita $(Ca,Fe,Mg)CO_3$, como se recoge en la Tabla XXI.2

En zonas del hogar donde haya suficiente O_2, la pirita se convierte en hematina Fe_2O_3 y SO_2.

Cuando el hierro está completamente oxidado en forma de hematina Fe_2O_3, su presencia en la ceniza tiende a elevar las temperaturas de deformación, ablandamiento, hemisférica y fluida, correspondientes al ensayo de fusión de la ceniza. Si el hierro está en forma menos oxidada FeO, su presencia en la ceniza tiende a rebajar las cuatro temperaturas del ensayo de fusión.

En zonas del hogar con *atmósfera reductora* se forma la pirrotina FeS sobre otras formas de hierro menos oxidadas; las cenizas formadas tienen temperaturas de fusión notablemente inferiores a las correspondientes en atmósfera oxidante.

El efecto que tiene la cantidad de hierro en cada una de estas formas se presenta en las Fig XXI.4, que se han confeccionado sobre un gran número de muestras de ceniza de carbones USA; los datos demuestran que cuando la cantidad de Fe en la ceniza aumenta, hay una gran diferencia en la fusibilidad de dicha ceniza, entre las condiciones oxidantes (alta) y reductoras (baja); cuando la ce-

niza de carbón contiene pequeñas cantidades de hierro, estos efectos son insignificantes.

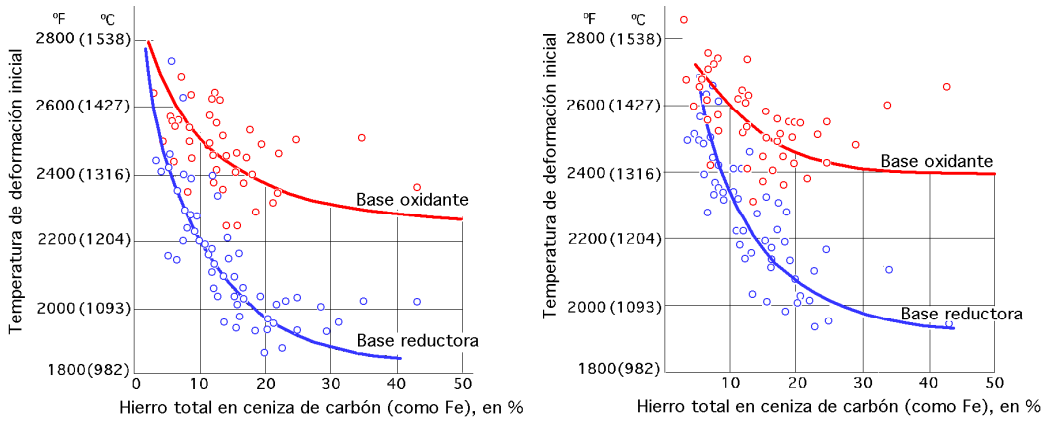


Fig XXI.4.- Influencia del hierro de la ceniza de carbón en la temperatura de fusión

Los carbones con ceniza lignítica tienen pequeñas cantidades de Fe, y la temperatura de fusión de la ceniza se ve muy poco afectada por el estado de oxidación del mismo; cuando tienen altos niveles de Ca y Mg en condiciones oxidantes tienen temperaturas de fusión menores que las correspondientes en condiciones reductoras. El análisis de cenizas y las temperaturas de fusión que se indican para carbones subbituminosos en la Tabla XXI.3 ponen de manifiesto este efecto.

Relación entre componentes básicos y ácidos.- Los componentes de la ceniza del carbón se pueden dividir y agrupar en básicos y ácidos:

Componentes básicos: el Fe, los metales alcalino-térreos Ca y Mg, y los metales alcalinos Na y K

Componentes ácidos: el Si, el Al y el Ti

Ambos componentes tienden a combinarse para formar compuestos con temperaturas de fusión menores. La experiencia demuestra que las proporciones de componentes básicos y ácidos son un indicativo del comportamiento de la fusión y de las características de la viscosidad de la ceniza del carbón. El análisis elemental permite calcular los porcentajes de componentes básicos y ácidos. y la relación entre ambos, en la forma:

$$\%\,Básico = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)\ x\ 100}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

$$\%\,Ácido = \frac{(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)\ x\ 100}{SiO_2 + AL_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

$$Relación_{Básico/Ácido} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2}$$

El intervalo de valores que toma la relación $0,1 < \frac{Básico}{Acido} < 9$, se extiende desde 0,1 para una ceniza muy ácida hasta 9 para una ceniza muy básica.

Las cenizas muy ácidas o muy básicas tienen altas temperaturas de fusión y ablandamiento.

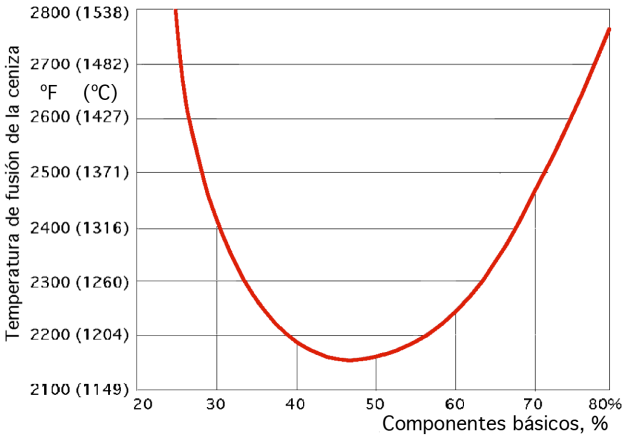


Fig XXI.5.- Temperatura de fusión de la ceniza

La presencia de componentes básicos en una ceniza ácida, reducen su temperatura de balandamiento y la viscosidad, y viceversa

Cuando los porcentajes básicos y ácidos son bastante parecidos, las temperaturas de fusión y las viscosidades de la ceniza se reducen a valores mínimos, Fig XXI.5. Las temperaturas de fusión mínimas se presentan con $40 \div 45\%$ de básicos, equivalente a una relación $0{,}7 > \frac{Básico}{Acido} > 0{,}8$

La relación $0{,}5 > \frac{Básico}{Acido} > 1{,}2$ indica una alta escorificación; todos los componentes influyen por igual provocando el mismo efecto sobre las características de ablandamiento de la ceniza.

Viscosidad de la ceniza.- Es un parámetro que se utiliza para determinar si la ceniza de un carbón es adecuada para su utilización en un hogar con fondo húmedo. La escoria fluye fácilmente con una viscosidad inferior a 250 poise; la temperatura a la que alcanza esta viscosidad es la temperatura T_{250} de la ceniza. La temperatura T_{250} máxima preferida para las aplicaciones en hogares con fondo húmedo u hogares de ceniza fundida, es de 2450ºF (1345ºC).

Valores bajos de las temperaturas T_{250} indican bajas temperaturas de fusión y, por lo tanto, una mayor escorificación. En las Fig XXI.6 y 7 se correlacionan las temperaturas T_{250} y la composición de las cenizas, teniendo en cuenta un gran número de medidas de la viscosidad en muestras de ceniza bituminosas y ligníticas.

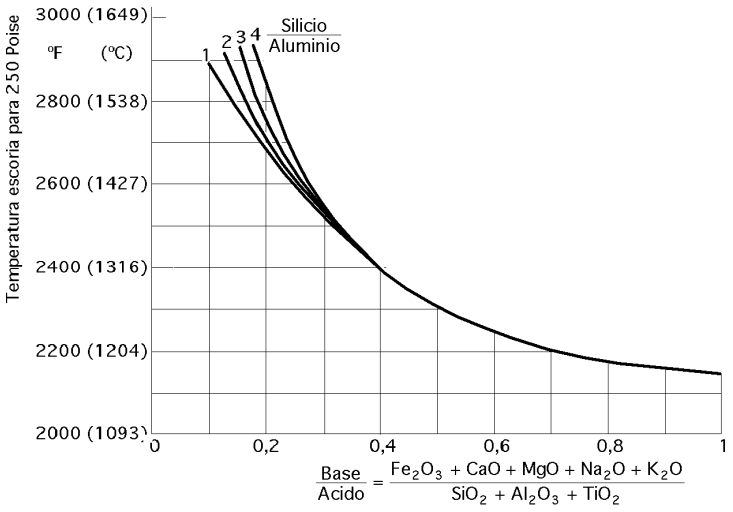


Fig XXI.6.- Gráfico de temperatura de 250 poise en función de la relación Base/Ácido, basado en un porcentaje ferrítico del 20%

La Fig XXI.6 es para ceniza bituminosa y lignítica con un contenido de ácidos superior al 60%.

- *Para relaciones* $\frac{Acido}{Básico} < 0{,}3$, *se considera la relación* $\frac{Silicio\ (SiO_2)}{Aluminio\ (Al_2O_3)}$

El Si y el Al son componentes ácidos; sin embargo, los porcentajes más altos de sílice tienden a elevar la temperatura T_{250} y la de fusión.

La Fig XXI.7 es para ceniza lignítica con un contenido de componentes ácidos inferior al 60%.

La temperatura T_{250} es función del % básico y del % de dolomía, y se define en la forma:

$$\%\ Dolomía = \frac{(CaO + MgO)\ x\ 100}{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

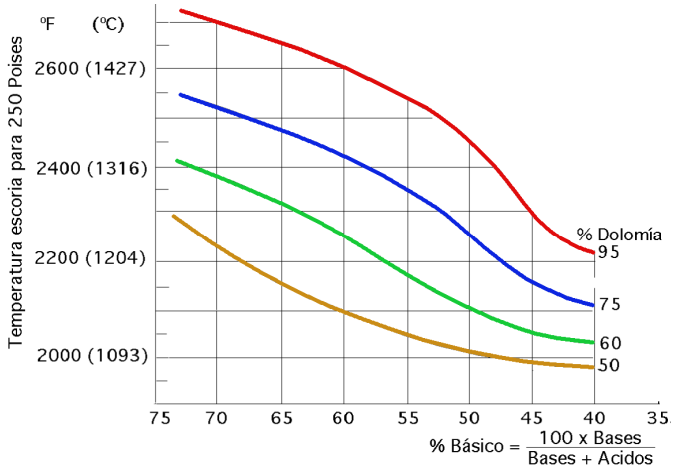


Fig XXI.7.- Contenido básico y porcentaje de dolomía de la ceniza de 250 poises de viscosidad, en función de la temperatura

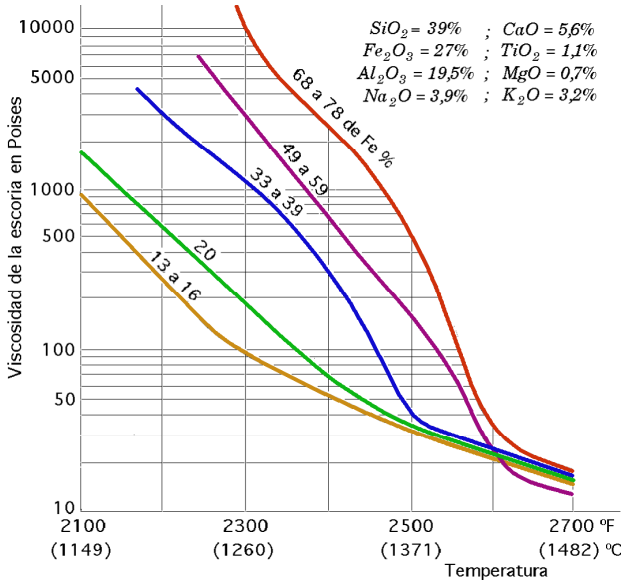


Fig XXI.8.- Gráficos de temperatura-viscosidad de una escoria típica, mostrando el efecto del porcentaje ferrítico

Para un % básico dado, porcentajes mayores de dolomía incrementan la temperatura T_{250}, lo que indica que el Ca y el Mg tienden a elevar la temperatura de viscosidad y de fusión. El aumento de los otros componentes básicos (Fe, Na y K) tiende a rebajar la temperatura T_{250}.

Para las cenizas compuestas predominantemente por Si y Al, o por Ca y Mg, estas tendencias indican mayor temperatura de fusión y viscosidad más elevada a una temperatura dada.

Mezclas intermedias de estos componentes tienen menor temperatura de fusión. En todas las combinaciones, el Fe, Na y K actúan como fluidificadores y aumentan la escorificación; la resistencia que ofrece el Fe a la escorificación depende de su estado de oxidación.

El hierro metálico Fe y el hierro ferroso FeO son fluidificadores más poderosos que el Fe_2O_3 y reducen la temperatura de fusión y la viscosidad de la escoria, para una temperatura dada.

El grado de oxidación del hierro se expresa normalmente como un % férrico, en la forma:

$$\%\ Férrico = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 + 1{,}11\ FeO + 1{,}43\ Fe} \times 100$$

El efecto del % Férrico sobre la viscosidad de la escoria, para una ceniza bituminosa normal, se indica en la Fig XXI.10. La temperatura T_{250} puede variar dentro de un amplio intervalo, según sea el grado de oxidación del Fe; la escoria de hogares de calderas que operan en condiciones normales, con un exceso de aire del $15 \div 20\%$, tiene un % férrico del orden del 20%.

Influencia de los álcalis en el ensuciamiento.- A las temperaturas de combustión, las formas volátiles de los metales alcalinos Na y K se vaporizan en el hogar; las reacciones con el S presente en los humos y con otros elementos presentes en la ceniza, forman compuestos que contribuyen a la formación de deposiciones sobre las superficies de convección.

Una relación entre el contenido total de álcalis en carbones bituminosos y el ensuciamiento de su ceniza se determina mediante el ensayo de resistencia a la sinterización, que comprende la medida de la resistencia a la compresión de bolitas de ceniza volante en polvo calentadas en aire, durante un determinado período de tiempo a temperaturas de $\begin{cases} 1500°F \div 1800°F \\ 816°C \div 982°C \end{cases}$

La aplicación de este método, junto con la observación de las condiciones de ensuciamiento sobre calderas en funcionamiento, demuestra que los carbones que provocan altos ensuciamientos producen una ceniza volante en polvo con elevada resistencia de sinterización; el polvo con baja resistencia de sinterización se asocia con carbones de bajo ensuciamiento.

La relación entre los datos de los análisis estándar de ceniza ASTM y los resultados de ensayos de sinterización indican la relación entre el contenido en álcalis Na_2O y K_2O y la resistencia de sinterización del polvo, Fig XXI.9.

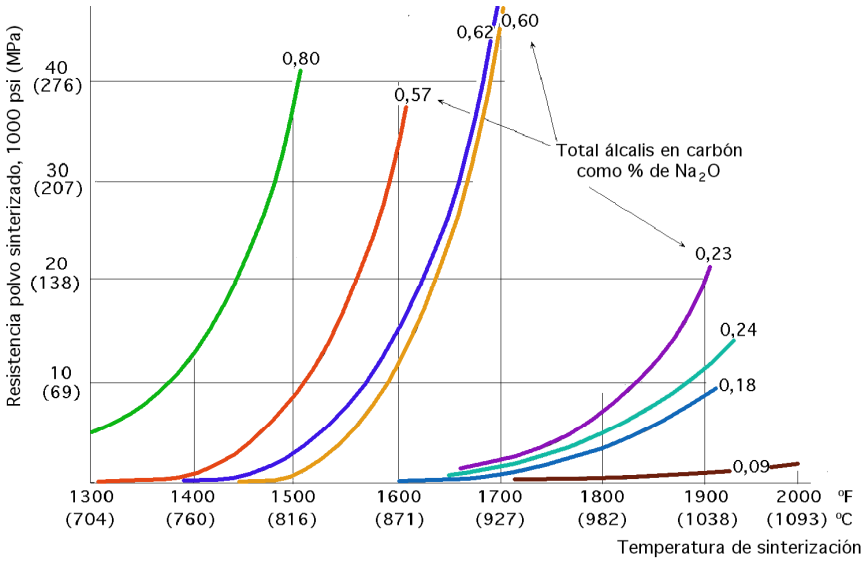


Fig XXI.9.- Efecto del contenido alcalino en el carbón

Ensayos sobre el polvo producido a partir de una amplia gama de carbones bituminosos, han demostrado que el Na es el elemento simple que más afecta al ensuciamiento de la ceniza; el Na soluble en agua tiene un gran efecto sobre la resistencia de sinterización; los resultados para un carbón con alto nivel de ensuciamiento, se recogen en la Tabla XXI.4.

Tabla XXI.4.- Efecto del Na soluble en la resistencia de sinterización

Análisis de ceniza	*SiO_2*	*Al_2O_3*	*Fe_2O_3*	*TiO_2*	*CaO*	*MgO*	*Na_2O*	*K_2O*	*Resistencia ceniza sinterizada*	
Carbón bruto	*45*	*180*	*21*	*0,8*	*8,8*	*0,9*	*1,6*	*2,4*	*17300 psi*	*119,3 MPa*
Carbón lavado	*49,8*	*20,9*	*22,9*	*1*	*1,6*	*1*	*0,5*	*2,3*	*550 psi*	*3,8 MPa*

El lavado del carbón disminuye el contenido de Na en la ceniza en un 70%, mientras que el contenido de K, que en principio era superior al de Na, disminuye un 4%.

La eliminación del Na soluble dió lugar a una reducción en la resistencia de la ceniza sinterizada en el carbón bruto a 1700ºF (927ºC), desde 17300 psi (119,3 MPa) a 550 psi (3,8 MPa).

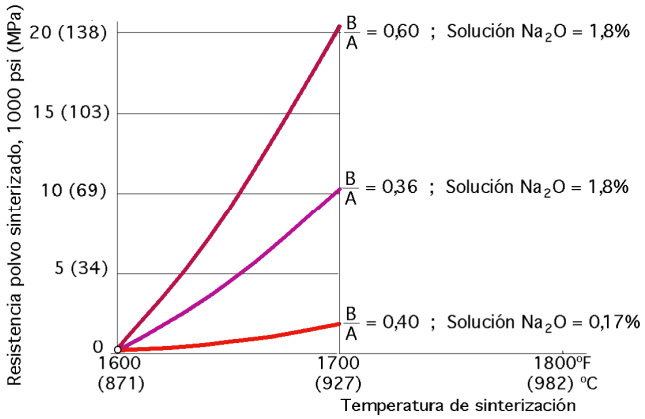


Fig XXI.10.- Ensuciamiento por ceniza bituminosa (carbón del Este de USA).
Influencia de la relación Básico/Ácido y del Na soluble sobre la resistencia de sinterización

La relación entre la resistencia de sinterización y el porcentaje de Na soluble presente en la ceniza es función de la relación $\frac{Básico}{Acido}$, Fig XXI.10.

La combinación de un alto contenido en Na y de un elevado valor de la relación $\frac{Básico}{Acido}$ facilita grandes resistencias de sinterización.

Para una temperatura dada, valores bajos de la relación $\frac{Básico}{Acido}$ y del contenido de Na conducen a una baja resistencia de la ceniza volante en polvo; tendencias similares se registran para las resistencias de sinterización, en función de $\frac{Básico}{Acido}$ y del total de Na_2O en la ceniza.

Tabla XXI.5.- Datos de intercambio de iones sobre un lignito con ensuciamiento alto y sobre un carbón subbituminoso con ensuciamiento severo

		N. Dakota (Lignito)	*Montana (Subbituminoso)*
Ceniza, % s.s.		*11,2*	*8,4*
Total álcalis, % carbón sobre seco	Na_2O	*4,25*	*6,74*
	K_2O	*0,37*	*0,13*
Álcalis intercambiables, % carbón sobre seco	Na_2O	*4,52*	*6,37*
	K_2O	*0,1*	*0,13*
Intercambio relativo álcalis, %	Na_2O	*106*	*95*
	K_2O	*27*	*20*

La resistencia de sinterización es directamente proporcional al contenido total de Na en la ceniza, Fig XXI.11; la velocidad de deposición aumenta, conforme crece el contenido de Na_2O hasta niveles del orden del 6%; con contenidos mayores la velocidad de deposición apenas crece, Fig XXI.12. En carbones de baja calidad, cantidades de metales alcalinos y alcalinotérreos pueden quedar enlazadas estructuralmente en el carbón, las cuales vaporizan fácilmente en la combustión y son determinantes para el ensuciamiento.

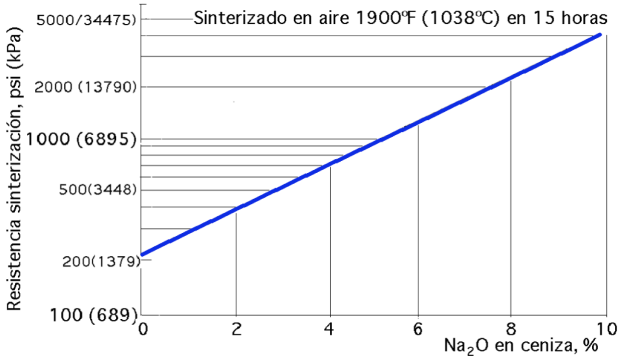


Fig XXI.11.- Efecto del Na_2O en la resistencia de sinterización (ceniza lignítica, de un carbón de Dakota del Norte, USA)

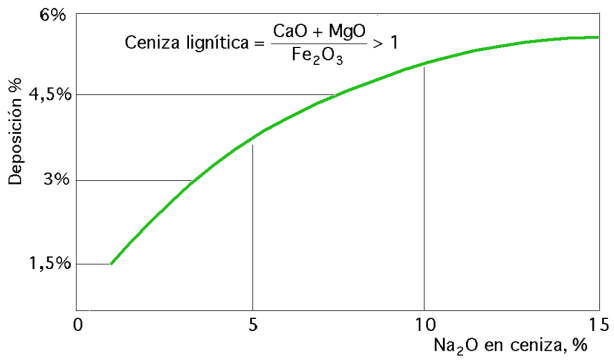


Fig XXI.12.- Efecto del Na_2O en la velocidad de deposición

XXI.5.- RELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD Y LA TEMPERATURA DE LA CENIZA DE UN CARBÓN

Las características de las deposiciones de escoria que se forman sobre las paredes del hogar y

otras superficies absorbentes de calor por radiación, dependen de la $\begin{cases} temperatura \\ composición\ de\ la\ deposición \end{cases}$

La relación entre estos factores determina el estado físico de la deposición, que va desde el estado sólido hasta el plástico, y si la temperatura es lo suficientemente alta incluso hasta un estado viscoso.

Si las deposiciones aumentan su espesor, la temperatura se eleva y la superficie de la deposición puede llegar a un estado semipastoso o plástico. Una escoria plástica atrapa las partículas errantes y continúa creciendo con mayor rapidez, conforme crece la temperatura superficial del depósito; cuando la escoria comienza a fluir, la deposición alcanza un estado de equilibrio.

Los depósitos secos no suelen presentar problemas ya que las deposiciones tienden a adherirse sin cohesión a las superficies tubulares y se pueden retirar fácilmente por medio de sopladores.

La escoria plástica tiende a formar grandes deposiciones, muy difíciles de retirar con los equispos convencionales de limpieza de ceniza.

Las medidas de viscosidad utilizadas para determinar las características de flujo para aplicaciones de hogares con fondo húmedo (ceniza fundida), se han ampliado a viscosidades más altas para definir el intervalo de temperaturas en el que ésta presenta características plásticas.

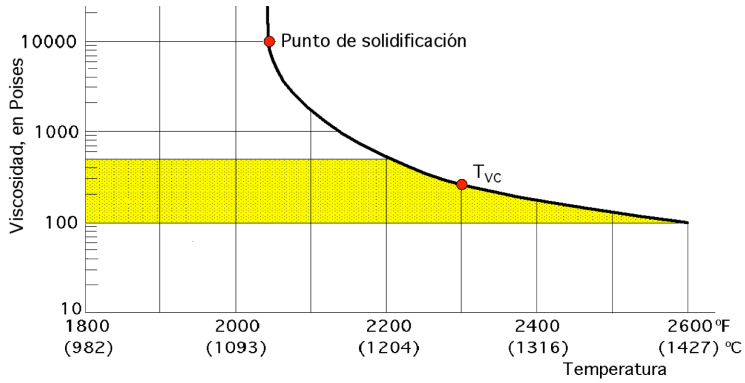


Fig XXI.13.- Incremento de la viscosidad con descenso de temperatura

Cuando una ceniza líquida se enfría, el logaritmo de su viscosidad aumenta lineal y proporcionalmente a medida que disminuye su temperatura, Fig XXI.13; en un determinado punto, esta relación se desvía de la linealidad, y la viscosidad aumenta mucho más rápidamente a medida que la temperatura continúa decreciendo.

La transición a la región plástica viene provocada por la separación selectiva de material sólido desde la ceniza líquida, consecuencia de la cristalización de componentes de la ceniza que tienen puntos de fusión más elevados.

La temperatura a la que comienza la desviación se denomina *temperatura de viscosidad crítica* T_{vc}, variable con la composición de la ceniza; la viscosidad crítica se encuentra en un intervalo de $100 \div 500$ poises.

El final de la región plástica lo marca el punto de solidificación, o punto de congelación de la escoria que se presenta a una viscosidad aproximada de 10000 poises.

El intervalo de viscosidad comprendido entre $250 \div 10000$ poises se denomina región plástica.

La temperatura a la que comienza la región plástica y el intervalo de temperaturas para el que la ceniza está en estado plástico proporcionan una indicación de la tendencia a la escorificación de dicha ceniza.

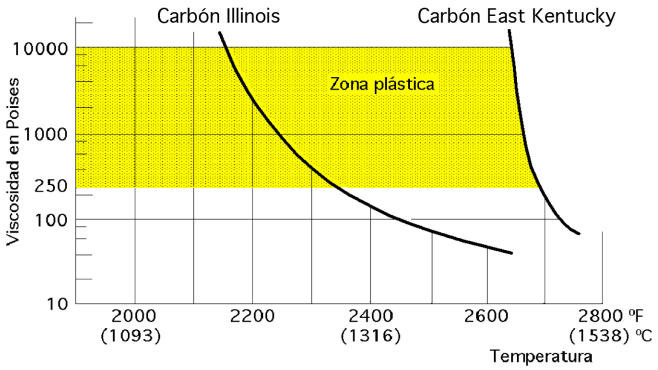


Fig XXI.14.- Comparación de viscosidad de ceniza para carbones de alta y baja escorificación (en atmósfera oxidante)

Cuanto más baja sea la temperatura de inicio de la región plástica, y cuanto más amplio sea el intervalo correspondiente al estado plástico, tanto mayor es la tendencia a la escorificación.

Las curvas *viscosidad-temperatura* relativas a un carbón con alta escorificación y a otro con baja escorificación, se muestran en la Fig XXI.14.

Para el carbón con *alta escorificación*, el campo plástico comienza a una temperatura relativamente baja y se extiende sobre un amplio intervalo de temperaturas. Para el carbón con *baja escorificación*, el campo plástico comienza a una temperatura mayor y es muy estrecho.

Comparando la ceniza del carbón de baja escorificación, con la del carbón de alta escorificación, ésta hay que enfriarla rápidamente por debajo de la temperatura en la que se mantiene en estado plástico, para exponer una menor parte del hogar a la escorificación.

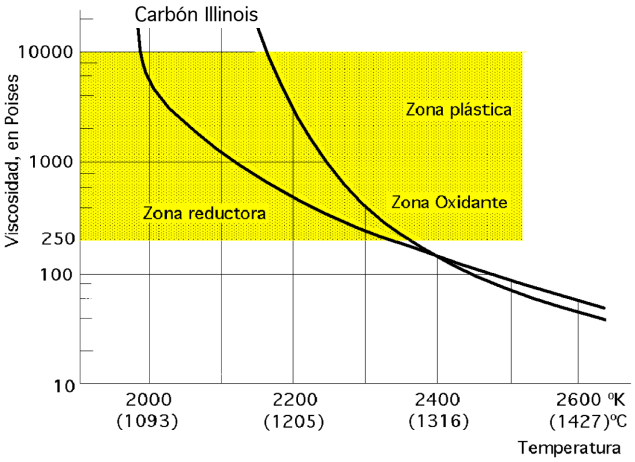


Fig XXI.15.- Comparación de la viscosidad de ceniza en condiciones oxidantes y reductoras

El contenido de Fe en la ceniza y su grado de oxidación influyen significativamente en la viscosidad de la ceniza; en la Fig XXI.15 se presenta este efecto que muestra la relación *viscosidad-temperatura* para un carbón alto en Fe con alta escorificación en condiciones oxidantes y reductoras. En condiciones reductoras, para una temperatura dada, la viscosidad es notablemente inferior, y la ceniza permanece en estado plástico en un margen de temperaturas mucho más amplio.

XXI.6.- MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA CENIZA

Existen diversos índices de escorificación y de ensuciamiento, con el fin de aportar criterios sobre algunos aspectos del diseño de calderas.

- El índice de escorificación establece criterios de diseño para la superficie del hogar y para otras superficies absorbentes de calor por radiación

- El índice de ensuciamiento establece criterios de diseño con relación a las superficies de convección

Las deposiciones se clasifican en: baja, media, alta y severa.

Clasificación de las cenizas.- Dadas las diferencias significativas que existen entre las cenizas bituminosas y lignícticas, para establecer unos índices de escorificación y de ensuciamiento hay que determinar el tipo de ceniza, para lo cual:

- Una ceniza es bituminosa, cuando cumple la condición: $Fe_2O_3 > CaO + MgO$

- Una ceniza es lignítica, cuando cumple la condición: $Fe_2O_3 < CaO + MgO$

Índice de escorificación R_s para ceniza bituminosa.- Su cálculo tiene en cuenta la relación $\frac{Básico}{Acido}$ y el % en peso sobre muestra seca del contenido de S en el carbón.

- La relación $\frac{Básico}{Acido}$ *indica la tendencia de la ceniza a formar compuestos con bajas temperaturas de fusión*

- El contenido de S proporciona una idea de la cantidad de Fe que está presente en forma de pirita

- El valor de: $R_s = \frac{B}{A} S$ *, con:* $\begin{cases} B = CaO + MgO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O \\ A = SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 \\ S \text{ es el \% en peso sobre carbón seco} \end{cases}$

- La clasificación de la escorificación según el R_S *es:* $\begin{cases} R_s < 0{,}6 & \Rightarrow \text{ Escorificación baja} \\ 0{,}6 < R_s < 2 & \Rightarrow \text{ Escorificación media} \\ 2 < R_s < 2{,}6 & \Rightarrow \text{ Escorificación alta} \\ 2{,}6 < R_s & \Rightarrow \text{ Escorificación severa} \end{cases}$

Índice de escorificación R_{s*} para ceniza lignítica.- Se basa en la temperatura de fusibilidad de la ceniza ASTM, e indica la temperatura para la que es más probable el estado plástico de la ceniza.

El índice R_{s*} es una media ponderada de las temperaturas $\begin{cases} \text{- máxima hemisférica} \\ \text{- mínima de deformación inicial} \end{cases}$, ambas oxidantes o reductoras en ºF, según la expresión:

$$R_{s*} = \frac{T_{\text{máxima hemisférica}} + 4\, T_{\text{mínima de deformación inicial}}}{5}$$

La clasificación de la escorificación según el R_{S*} *es:* $\begin{cases} 2450 < R_{s*} & \Rightarrow \text{ Escorificación baja} \\ 2250 < R_{s*} < 2450 & \Rightarrow \text{ Escorificación media} \\ 2100 < R_{s*} < 2250 & \Rightarrow \text{ Escorificación alta} \\ R_{s*} < 2100 & \Rightarrow \text{ Escorificación severa} \end{cases}$

Índice de escorificación viscosidad-temperatura, R_{vs}.- Un método bastante exacto para predecir la escorificación se basa en la relación:

$$R_{vs} = \frac{T_{250/oxidante} - T_{10000/reductora}}{97{,}5\, f_s}$$

$T_{250/oxidante}$ *es la temperatura en °F, a la viscosidad de 250 poises en atmósfera oxidante*

$T_{250/reductora}$ *es la temperatura en °F, a la viscosidad de 10000 poises en atmósfera reductora*

f_s *es un factor cuyos valores se obtienen de la Fig XXI.16, en función de la temperatura media* T_{fs} *correspondiente a las temperaturas oxidante y reductora para una viscosidad de 2000 poises*

La clasificación de la escorificación según el índice R_{vs} *es:*

$$\begin{cases} R_{vs} < 0{,}5 & \Rightarrow \text{Escorificación baja} \\ 0{,}5 < R_{vs} < 1 & \Rightarrow \text{Escorificación media} \\ 1 < R_{vs} < 2 & \Rightarrow \text{Escorificación alta} \\ 2 < R_{vs} & \Rightarrow \text{Escorificación severa} \end{cases}$$

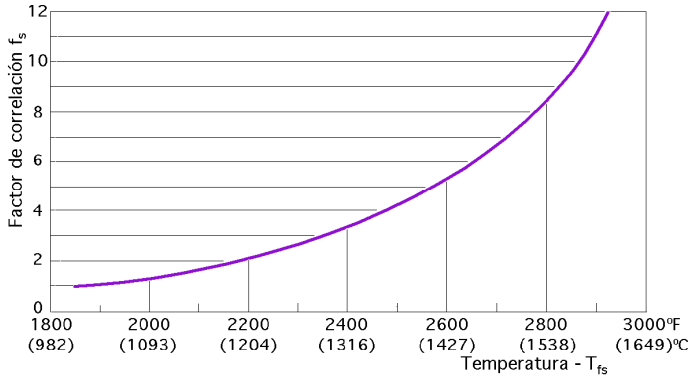


Fig XXI.16.- Factor f_s *para corrección del índice de escorificación*

Índice de ensuciamiento R_f ***de la ceniza bituminosa.-*** Este índice se deduce de las características de resistencia de sinterización, utilizando el contenido de Na de la ceniza del carbón y la relación $\frac{Básico}{Acido}$, en la forma:

$$R_f = \frac{B}{A} \; x\,(Na_2O), \; siendo \begin{cases} B = CaO + MgO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O \\ A = SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 \\ Na_2O \text{ es el \% en peso de } Na_2O \text{ sobre carbón seco} \end{cases}$$

La clasificación para el ensuciamiento según el índice R_f *es :*

$$\begin{cases} R_f < 0{,}2 & \Rightarrow \text{Ensuciamiento bajo} \\ 0{,}2 < R_f < 0{,}5 & \Rightarrow \text{Ensuciamiento medio} \\ 0{,}5 < R_f < 1 & \Rightarrow \text{Ensuciamiento alto} \\ 1 < R_f & \Rightarrow \text{Ensuciamiento severo} \end{cases}$$

Índice de ensuciamiento de la ceniza lignítica.- Se basa en el contenido de Na en la ceniza, como se indica a continuación:

$$\text{Cuando } CaO + MgO + Fe_2O_3 > 20\% \text{ en peso de la ceniza del carbón} \begin{cases} Na_2O < 3 \Rightarrow \text{Ensuciamiento bajo medio} \\ 3 < Na_2O < 6 \Rightarrow \text{Ensuciamiento alto} \\ 6 < Na_2O \Rightarrow \text{Ensuciamiento severo} \end{cases}$$

$$\text{Cuando } CaO + MgO + Fe_2O_3 < 20\% \text{ en peso de la ceniza del carbón} \begin{cases} Na_2O < 1{,}2 \Rightarrow \text{Ensuciamiento bajo medio} \\ 1{,}2 < Na_2O < 3 \Rightarrow \text{Ensuciamiento alto} \\ 3 < Na_2O \Rightarrow \text{Ensuciamiento severo} \end{cases}$$

XXI.7.- EFECTO DE LA CENIZA DEL CARBÓN EN EL DISEÑO DE LA CALDERA

DISEÑO DEL HOGAR.- Para un diseño satisfactorio del *lado de humos*, hay que minimizar la posible escorificación; las deposiciones de escoria reducen la absorción de calor en el hogar por lo que la temperatura de los humos aumenta a su salida, provocando una acumulación de escoria que puede agravar el ensuciamiento en los bancos de convección, en donde las deposiciones son cada vez más difíciles de controlar. La absorción de calor se desplaza desde el hogar hacia el sobrecalentador y recalentador, por lo que para controlar la temperatura del vapor, se dispone en los atemperadores de un flujo atomizador mayor, con la consiguiente disminución de la eficiencia del ciclo.

La acumulación de escoria en la parte alta del hogar es peligrosa, ya que se pueden desprender grandes deposiciones provocando daños en los tubos que configuran la tolva del hogar, mientras que una excesiva escorificación en la parte baja del hogar puede interferir la evacuación de la ceniza

Para el diseño del hogar existen unos parámetros que mantienen las partículas de ceniza en suspensión alejadas de las superficies del hogar; una adecuada distribución del calor permite evitar altas temperaturas locales, al tiempo que se consigue la suficiente absorción de calor en el interior del hogar, con vistas a lograr unas temperaturas de humos a la salida del mismo que minimicen las deposiciones en las superficies de convección.

En el diseño del lado de humos, el hogar tiene que atender básicamente a dos funciones:

- Tener el suficiente volumen para que se complete, dentro del mismo, la combustión del combustible

- Facilitar la suficiente superficie termointercambiadora para enfriar los humos y las partículas de ceniza hasta una temperatura adecuada para su admisión en las superficies de convección; este es el criterio que determina prácticamente el tamaño de un hogar, para una unidad que queme carbón

La clasificación de la escorificación del carbón establece el límite superior de la temperatura de humos a la salida del hogar, requerido para minimizar la escorificación en el sobrecalentador, y en los bancos de las superficies de convección.

La temperatura de los humos a la salida del hogar depende de la velocidad de desprendimiento de calor en el mismo; sus límites se han establecido por la experiencia, para diversos tipos de carbones:

Las unidades que queman carbones con tendencia de escorificación:

- Baja o media, liberan más calor y tienen mayores temperaturas de los humos a la salida del hogar

- Alta liberan menos calor y tienen temperaturas de humos más bajas a la salida del hogar

Teóricamente, el hogar debería ser una caja abierta con una superficie suficiente para enfriar los humos del hogar y las partículas de ceniza, hasta la temperatura deseada antes de que éstos llegasen a cualquier superficie del sobrecalentador; sin embargo, los ciclos de AP y temperatura requieren que una parte importante de la absorción de calor tenga lugar en el sobrecalentador y en el recalentador, lo que limita la superficie de las paredes del hogar, que en una caldera con calderín se dedican a la generación de vapor saturado.

Para cumplimentar el valor requerido de la temperatura de los humos a la salida del hogar, es necesario sustituir superficie de pared del hogar refrigerada con agua, por superficie del sobrecalentador refrigerada con vapor; estas superficies están configuradas por placas de tubos colgadas, muy espaciadas entre sí y ubicadas en la parte superior de la zona radiante del hogar; como estas placas están en una zona de humos de temperatura relativamente alta y reciben el impacto de las partículas de ceniza, la separación entre placas debe ser la suficiente para,

- *Minimizar el que la ceniza se deposite entre placas vecinas*

- *Facilitar un cierto grado de autolimpieza*

El espaciado lateral entre las placas de tubos colgados es de $4 \div 5$ ft = $(1{,}2 \div 1{,}5$ m).

Un método alternativo de controlar la temperatura de los humos a la salida del hogar, consiste en la atemperación de los humos, en la que humos relativamente fríos a la salida del economizador se mezclan con gases calientes del hogar, en un punto próximo a la salida del mismo. La atemperación de humos ofrece ventajas como:

- La temperatura de los humos a la salida del hogar se puede limitar con menos superficie de hogar, mientras que el mayor peso de humos con relación a la superficie en cuestión, mejora el nivel térmico para el intercambio reduciendo la superficie convectiva

- Una adecuada introducción de los humos de atemperación facilita un perfil plano de la temperatura a la salida del hogar, reduciendo la posibilidad de escorificación y ensuciamiento localizados

El sistema se puede emplear también para controlar la temperatura del vapor recalentado a cargas parciales, introduciendo en el hogar el humo procedente del economizador a través de la abertura de la tolva del hogar. El gas frío reduce la absorción de calor del hogar por lo que queda más calor disponible para el recalentador.

$$\textit{El hogar debe tener} \begin{cases} \textit{- un volumen suficiente} \\ \textit{- una adecuada superficie de caldeo} \\ \textit{- un dimensionado correcto para minimizar la escorificación} \end{cases}$$

Un parámetro de diseño significativo es el aporte de calor por los quemadores, por unidad de superficie plana del hogar; los límites máximos de la velocidad de liberación de calor referidos a esta superficie plana del hogar, dependen de la escorificación del carbón $\begin{cases} (1{,}5 \div 1{,}8).10^6\, Btu/ft^2\, h \\ 4{,}7 \div 5{,}7\, MW_t/m^2 \end{cases}$ que va de

severa a baja, respectivamente.

En el diseño del hogar hay que limitar el impacto de las partículas de ceniza sobre las superficies del mismo, por lo que deben existir amplias separaciones entre los quemadores, así como entre éstos y las paredes laterales del hogar, tolva y bóveda. La clasificación de la escorificación determina la posición, número y separación de los sopladores de pared en el hogar.

El conjunto de sopladores permite el control de las deposiciones de ceniza que se producen, y es fundamental para mantener la $\begin{cases} \text{- } \textit{efectividad de la superficie termointercambiadora del hogar} \\ \text{- } \textit{temperatura de los humos a la salida del hogar} \end{cases}$, dentro de los valores previstos en el diseño.

El mantener las deposiciones de escoria constituye una ayuda para mantener la temperatura del vapor, cuando se opera a cargas reducidas. No obstante, las deposiciones de escoria entre quemadores y bajo los mismos se deben evitar siempre, ya que estas áreas no cuentan con sopladores de pared que las puedan controlar. Se puede tolerar un cierto grado de escorificación, por encima de la zona de quemadores, pero sólo en la zona controlada por el funcionamiento selectivo de los sopladores de pared del hogar.

Efecto de la escorificación en el tamaño del hogar.- En la Fig XXI.17 se representan los esquemas de tres grandes calderas de plantas termoeléctricas, para una potencia máxima de 660 MW. Para su comparación se supondrá tienen la misma dimensión perpendicular al dibujo, mientras que la altura y profundidad del hogar varían para acomodarlas a las características de escorificación de los diferentes combustibles.

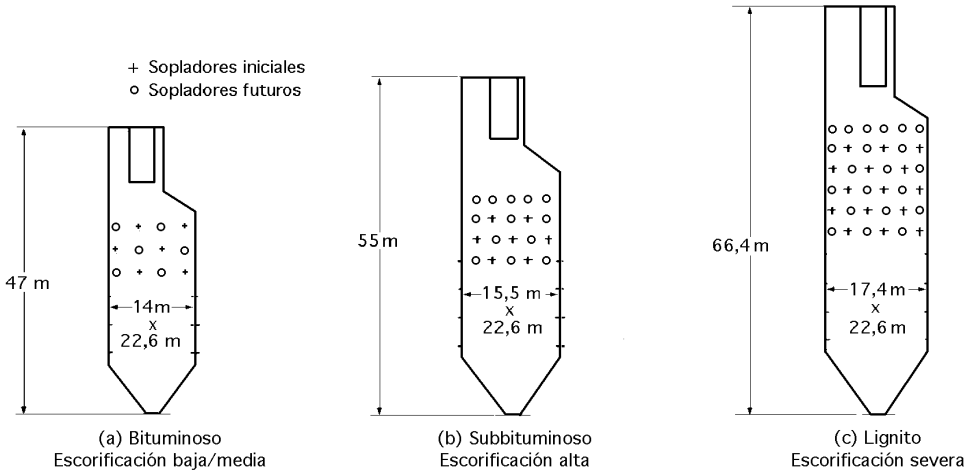


Fig XXI.17.- Influencia de la escorificación sobre el tamaño de hogar (ver Tabla XXI.6)

– *La caldera (a) se ha diseñado para quemar un carbón bituminoso con una escorificación de baja a media*

– *La caldera (b), ligeramente más grande, se ha diseñado para quemar un carbón subbituminoso que está clasificado con una escorificación alta*

- La caldera (c) quema un lignito con escorificación severa

La profundidad del hogar (b) se ha incrementado para controlar la escorificación, reduciendo el aporte de calor referido a la unidad de área proyectada de superficie de la pared del hogar.

El peso correspondiente al aporte y a los gases es mayor para el carbón subbituminoso, debido a su mayor contenido en humedad y a la menor eficiencia de la caldera, lo que incrementa la superficie del hogar y el área de salida del mismo, con el fin de mantener velocidades aceptables de los humos en el paso de convección. Comparando la caldera (c), que quema un lignito de escorificación severa, con la caldera (b), que quema un carbón subbituminoso, la profundidad del hogar se incrementa aún más debido a la mayor escorificación.

Para reducir la temperatura de los humos que salen del hogar, se incrementa la superficie del mismo. La diferencia de tamaño entre las tres unidades se compara en la Tabla XXI.6, en la que se indican las diferencias relativas utilizando como base la caldera (a) a la que se asigna un tamaño unidad.

Tabla XXI.6.- Tamaño de la caldera en función de la clasificación de la escorificación

Caldera	*(a)*	*(b)*	*(c)*
Tipo de carbón	*Bituminoso*	*Subbituminoso*	*Lignito*
Escorificación	*Baja/media*	*Alta*	*Severa*
Superficie del hogar, en planta	*1*	*1,11*	*1,24*
Superficie del hogar	*1*	*1,18*	*1,5*
Nº de sopladores de pared en el hogar	*30*	*36*	*70*

Diseño del paso de convección.- Para controlar el ensuciamiento en el paso de convección la temperatura de los humos a la salida del hogar tiene que estar dentro de unos niveles predeterminados. La desviación de la temperatura de los humos a la salida del hogar provoca mayores niveles de temperatura en el paso de convección, que pueden provocar problemas de deposición de ceniza, incluso con carbones que tienen una moderada tendencia al ensuciamiento. La superficie calefactora convectiva, tanto horizontal como vertical, se dispone de forma que se minimice la acumulación en las partes colgadas y la obstrucción de los pasos de humos, entre secciones adyacentes.

En los bancos del sobrecalentador, que son los más próximos a la boca de salida del hogar, se requiere un espaciado mayor en donde la temperatura de los humos es alta y el ensuciamiento elevado.

A medida que la temperatura de los humos se reduce, el espaciado lateral de los bancos disminuye; para una determinada temperatura de los humos que entran en un banco, el espaciado lateral depende del tipo de ensuciamiento del carbón. Los carbones con ensuciamiento severo requieren un espaciado máximo. Hay que mantener los espaciados laterales incluso en los bancos horizontales de baja temperatura, como son los economizadores. Aunque normalmente estas superficies no

están sometidas a deposiciones adheridas, se debe mantener un espaciado lateral suficiente para asegurar que las deposiciones desprendidas de las superficies aguas arriba no originen acumulaciones colgadas ni taponen los pasos de humos.

La profundidad del banco (en la dirección del flujo de humos) es función de:

- *El ensuciamiento*
- *El espaciado lateral*
- *La temperatura de entrada de los humos al banco*

Las cavidades entre bancos tienen ubicaciones para sopladores retráctiles largos; para asegurar la efectividad de los sopladores, cuanto más elevadas sean las temperaturas, menos profundos serán los bancos. La penetración del chorro de un soplador aumenta cuando se reduce la temperatura.

Erosión de la ceniza volante en polvo.- La pérdida de metal que experimentan los tubos del paso de convección debida a la erosión de ceniza volante, es una función exponencial de la velocidad de paso de los gases.

Para un combustible dado, si la cantidad de ceniza participante en el proceso no se controla, el problema de la erosión se minimiza reduciendo la velocidad de los humos. Los límites de velocidad se determinan sobre la $\begin{cases} \text{- cantidad de ceniza que corresponde a un aporte de } 10^6 \text{ Btu} \\ \text{- proporción de componentes abrasivos presentes en la misma} \end{cases}$

Los límites normales se encuentran en el siguiente intervalo de carbones:

- *De bajo contenido en ceniza, no abrasiva relativamente, 65 ft/s (19,8 m/s)*
- *Con altos contenidos en ceniza y/o ceniza abrasiva, 45 ft/s (13,7 m/s) o menos*

Efecto de las variables de funcionamiento.- Los factores predominantes que afectan a la deposición (escorificación y ensuciamiento) son las características de la ceniza y el diseño de la caldera; las variables de funcionamiento, tanto en la escorificación como en el ensuciamiento, pueden tener un efecto significativo.

Las variables de operación asociadas a la optimización de la combustión, tienden a reducir los problemas relacionados con la deposición de ceniza, e incluyen: $\begin{cases} \textit{la distribución de aire} \\ \textit{la distribución y finura del combustible} \\ \textit{el exceso de aire} \end{cases}$

Los desequilibrios de aire y combustible pueden dar lugar a un elevado $aire_{exceso}$ en algunos recintos de fuego (quemadores), mientras que en otros se puede operar con menos aire que el estequiométrico, lo que provoca condiciones reductoras puntuales en la zona de quemadores, que pueden agravar la escorificación, en especial con carbones que tienen un alto contenido en Fe.

Elevadas relaciones *combustible/aire* pueden prolongar la combustión y trastocar la distribu-

ción de calor, dando lugar a elevadas temperaturas en la parte alta del hogar y a la salida del mismo; un prolongado tiempo de quemado incrementa la probabilidad de que partículas en combustión entren en contacto con las paredes del hogar y otras superficies termointercambiadoras.

Los desequilibrios en el $aire_{secundario}$ se minimizan ajustando los registros de quemadores, para obtener un perfil plano de O_2 a la salida del economizador. Hay que tener cuidado en el ajuste de los quemadores, para evitar que se puedan provocar impactos de llamas en las paredes del hogar.

Los alimentadores de carbón se calibran y ajustan para suministrar un flujo uniforme de carbón a cada pulverizador. Una finura baja del pulverizador puede provocar problemas asociados a una combustión prolongada, por cuanto las partículas más bastas requieren mayores tiempos de residencia para su combustión completa y pueden provocar escorificaciones, especialmente en la parte inferior del hogar.

El $aire_{exceso}$ tiene un efecto atemperador sobre las temperaturas medias interiores del hogar y sobre la temperatura de salida del hogar; cuando se introduce a través de los quemadores reduce la posibilidad de condiciones reductoras puntuales en el hogar.

Las infiltraciones de aire en el hogar o en el paso de convección no son beneficiosas, y se deben tener en cuenta a la hora de determinar los requisitos de $aire_{exceso}$. Aunque las infiltraciones están asociadas a una pérdida de eficiencia, el aumento del $aire_{exceso}$ por encima de los niveles normales de diseño sirve para controlar los problemas de deposición; un alto $aire_{exceso}$ puede perturbar la absorción en el *sobrecalentador / recalentador* y las temperaturas del vapor.

Los sopladores constituyen el medio principal de tratar directamente la escorificación en el hogar y el ensuciamiento en el paso de convección; los sopladores son muy efectivos en el control de depósitos secos mal adheridos, que se presentan en las primeras etapas de una deposición.

Si se permite que la acumulación de escoria progrese en el hogar hasta el estado plástico, o que el polvo en el paso de convección crezca y sinterice durante un largo período de tiempo, la retirada de la deposición es mucho más difícil.

Para controlar los problemas de deposición, la reducción de la carga en el generador de vapor es la técnica operativa menos deseable. Situaciones severas de deposición de ceniza requieren, algunas veces, una permanente reducción de la carga; en muchas situaciones, la reducción temporal de la carga puede facilitar la refrigeración de la escoria acumulada lo suficiente para permitir que los sopladores recuperen su efectividad.

Aplicación de los sistemas de diagnóstico de caldera.- Los indicadores de ensuciamiento de una superficie los detecta el operador, comprobando las temperaturas del vapor, los flujos atemperadores de atomización y las pérdidas de tiro. El tiempo requerido para detectar una variación en

la pérdida de tiro, especialmente en secciones colgadas con grandes separaciones transversales, es aquel para el que la deposición está ya establecida y abovedada, siendo tarde para su eliminación con sopladores. El soplado se optimiza teniendo en cuenta las necesidades reales de limpieza, y no en períodos de tiempo prefijados que, entre otras cosas, pueden erosionar los tubos limpios de las superficies termointercambiadoras. Un resumen de la limpieza de una unidad se presenta en la Fig XXI.20.

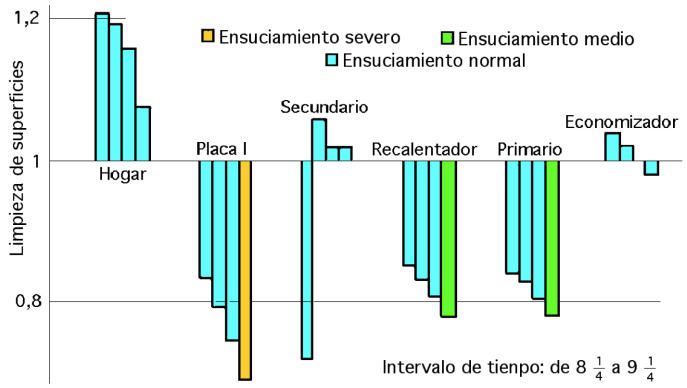


Fig XXI.20.- Limpieza de la unidad tal como se transmite al operador

Para cada sección de superficie termointercambiadora, se comparan los valores de limpieza correspondientes a los cuatro últimos períodos de tiempo mediante un gráfico de barras, en el que la barra de la derecha de cada sección corresponde al valor más reciente.

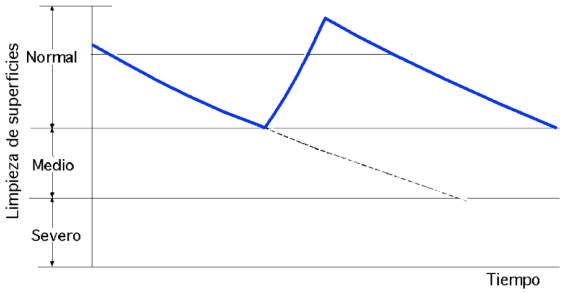


Fig XXI.21.- Rangos de ensuciamiento con el tiempo

Para optimizar el accionamiento de sopladores, el grado de limpieza se relaciona con los requisitos del propio soplado. La Fig XXI.21 representa un ejemplo de la relación entre la limpieza de la superficie y el tiempo. La efectividad de la limpieza de una superficie decrece con el tiempo entre dos ciclos consecutivos de soplado.

La efectividad de una superficie se puede mantener en un determinado nivel o puede decrecer si no se hace el soplado. Para establecer los requisitos del soplado se consideran tres tipos de limpiezasegún el *ensuciamiento sea normal, medio y severo*.

Cuando la limpieza se encuentra en el tipo de *ensuciamiento normal*, para optimizar las absorciones en el sobrecalentador y en el recalentador y la temperatura de los humos a la salida de la caldera, los sopladores se deben accionar o mantener inactivos, según proceda.

Si las condiciones de limpieza están por debajo del ensuciamiento normal, *ensuciamiento medio*, el soplado se modifica y pasa del programa normal a centrarse en el nuevo problema; en este tipo de ensuciamiento no existen problemas de aglomeración u obstrucción.

En situaciones extremas, la limpieza de la superficie cae por debajo del ensuciamiento medio, *ensuciamiento severo*. En el momento en que un banco entra en esta situación, el soplado se dirige y concentra en la sección del problema; si no hay acción inmediata, hay un peligro inminente de escorificación o ensuciamiento.

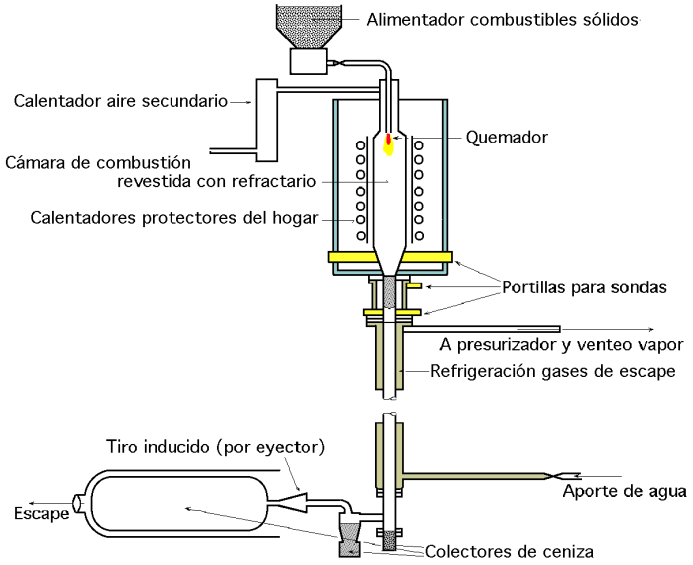
XXI.8.- MÉTODOS NO HABITUALES DE EVALUACIÓN DE LA CENIZA

Hogar incinerador de laboratorio.- El hogar incinerador de laboratorio (HIL) proporciona un medio para obtener muestras de ceniza (escoria y polvo) comparables a las obtenidas en instalaciones a escala real, en similares condiciones operativas; el esquema del (HIL), Fig XXI.22, está diseñado para quemar carbón pulverizado, entre $\begin{cases} 5 \div 10\ lb/h \\ 2{,}3 \div 4{,}5\ kg/h \end{cases}$

La instalación consta de $\begin{cases} \text{- } un\ sistema\ de\ alimentación\ de\ combustible \\ \text{- } un\ quemador\ de\ carbón\ pulverizado \\ \text{- } una\ cámara\ revestida\ de\ refractario \end{cases}$

La cámara de combustión está rodeada por un hogar protector calentado eléctricamente, que controla la extracción de calor (factor de refrigeración) de la cámara, para simular a escala real las temperaturas de hogar. La velocidad de combustión se establece de forma que se logre un tiempo de residencia parecido al de la instalación a escala real. A la salida del hogar va instalada una sección de deposición, que cuenta con sondas refrigeradas por aire y agua; la temperatura superficial de las sondas se puede ajustar, para simular las temperaturas de los tubos del hogar y del sobrecalentador; las sondas cuentan con la instrumentación necesaria para medir:

- *La temperatura del metal*
- *La velocidad de los flujos de fluido refrigerante*
- *Las temperaturas de entrada y salida del fluido de refrigeración*



XXI.22.- Esquema de hogar incinerador de laboratorio

Con los datos obtenidos se calcula el flujo total de calor que se transfiere desde los gases hacia las sondas, a través de la deposición. La sección de la deposición cuenta con sopladores que evalúan la efectividad del equipo de eliminación de ceniza.

Medida de la viscosidad de la ceniza.- La viscosidad de la ceniza del carbón se mide con un viscosímetro de alta temperatura con agitador rotativo, Fig XXI.23. La ceniza a estudiar está contenida en un crisol cilíndrico de platino-rodio, y en su interior hay un agitador cilíndrico que gira en el líquido a velocidad constante por medio de un cable calibrado del que está suspendido. El par de torsión que se produce en el hilo de suspensión, es proporcional a la viscosidad de la muestra de ceniza.

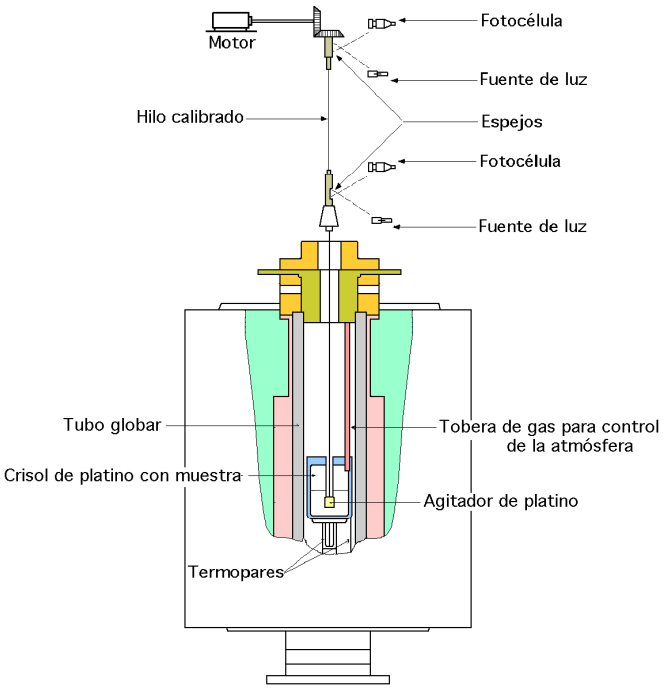


Fig XXI.23.- Viscosímetro de alta temperatura con agitador rotativo

Medida de la resistencia de sinterización de la ceniza.- Este ensayo se realiza sobre una muestra de ceniza volante en polvo, obtenida en el hogar incinerador de laboratorio, en condiciones estándar de incineración. El polvo se pasa por el tamiz de 60 mallas (250 micras) para separar cualquier partícula de escoria, y luego se incinera a 900ºF (482ºC) para eliminar cualquier tipo de carbono que todavía pudiera estar presente en la muestra.

La ceniza incinerada se reduce a un tamaño que pase por el tamiz de 100 mallas (150 micras), y con ese material se configuran 24 probetas cilíndricas de 0,6" (15,2 mm) de diámetro y 0,85" (21,6 mm) de largo, a la presión de 150 psi (1034 kPa); cada lote de 6 probetas se calienta en aire, durante 15 horas, hasta una temperatura seleccionada de entre las cuatro siguientes 1500, 1600, 1700 y 1800ºF = (816, 871, 927 y 982ºC).

Una vez que las probetas se han enfriado lentamente en el horno, se retiran, se miden y rompen a compresión en una máquina de ensayos, determinando la resistencia de sinterización como el cociente entre la fuerza aplicada y la sección transversal de la probeta.

La resistencia promediada de las seis probetas, correspondientes al lote de cada temperatura particular de sinterización, se utiliza como resistencia del polvo sinterizado a la temperatura en cuestión.

XXI.9.- CORROSIÓN DE LA CENIZA DE CARBÓN

Los problemas de desgaste y corrosión detectados en los tubos de alta temperatura en sobrecalentadores y recalentadores en calderas que quemaban carbón lo fueron en el:

- Recalentador de una caldera de hogar con fondo seco (ceniza seca)

- Sobrecalentador secundario de una unidad con hogar de ceniza fundida

La corrosión se centraba en los tubos de salida del recalentador (fabricado con aleación ferrítica de cromo) y del sobrecalentador secundario (fabricado con aleación de acero inoxidable). Estas dos calderas fueron las primeras que se diseñaron con temperaturas de 1050ºF (566ºC) para el vapor sobrecalentado y recalentado y quemaban carbones con altos contenidos de S y de alcalinos que producían un ensuciamiento crónico en aquella época.

Las primeras investigaciones encontraron corrosión en las superficies tubulares, bajo voluminosas capas de ceniza y escoria.

Los sulfatos complejos cuando están secos son relativamente inocuos, pero cuando se encuentran en estado semifundido, entre $\begin{cases} 1100°F \div 1350°F \\ 593°C \div 732°C \end{cases}$, corroen la mayoría de los aceros aleados que se suelen utilizar en la construcción de sobrecalentadores, y otros materiales resistentes a la corrosión.

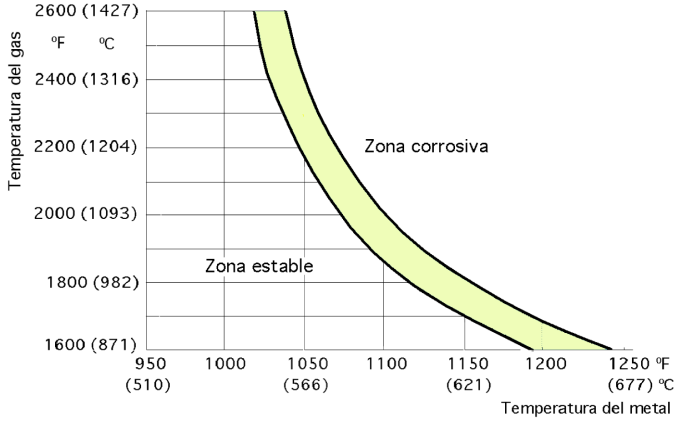


Fig XXI.24.- Zonas estable y corrosiva de la ceniza de carbón

Donde no había corrosión, los sulfatos complejos estaban ausentes o las temperaturas del metal de los tubos eran moderadas, menores de 1100ºF (593ºC).

Las conclusiones que se obtuvieron en el estudio de la corrosión fueron:

- Todos los carbones bituminosos tienen suficiente contenido de S y metales alcalinos para producir depósitos corrosivos de ceniza, en sobrecalentadores y recalentadores; carbones que tienen más del 3,5 % de S y más del 0,25 % de Cl pueden ser especialmente problemáticos

- La velocidad de corrosión viene afectada por la temperatura del metal del tubo y por la temperatura de los humos

- La Fig XXI.24 indica las zonas estable y corrosiva, para la corrosión por ceniza del combustible, en función de las temperaturas de los humos y del metal tubular

Estas modificaciones incluyeron cambios que redujeron { *- la temperatura de los humos y del metal* / *- los desequilibrios de temperaturas* }

en la { *- geometría del hogar* / *- configuración de los quemadores* / *- disposición del sobrecalentador* / *- atemperación de los humos* }

La experiencia adquirida ha demostrado que es posible operar con temperaturas del vapor sobrecalentado y recalentado de 1050ºF (566ºC) con una pequeña corrosión, para la mayoría de los carbones. Sin embargo, en nuevas plantas se ha retrocedido a unas condiciones de vapor de 1000ºF (538ºC), en base a consideraciones económicas. Este nivel de temperatura permite utilizar aleaciones de menor coste en la caldera, en las tuberías de vapor y en la turbina, con importantes ahorros en los costes de inversión, al tiempo que facilita un mayor margen de seguridad para evitar la corrosión. Esto será así hasta que otras razones económicas impongan la utilización de aceros aleados para altas temperaturas y se desarrollen métodos de evitar la corrosión con altas temperaturas del vapor

Características generales de la corrosión.- La corrosión externa de los tubos de los sobrecalentadores y recalentadores se concentra aguas arriba del tubo, tal como se observa en la Fig XXI.25.

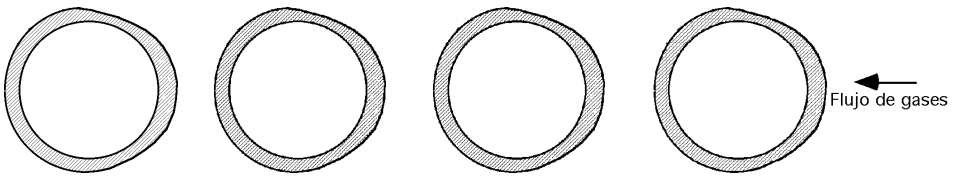


Fig XXI.25.- Secciones transversales de tubos colgados de sobrecalentadores secundarios corroídos

a) La superficie corroída del tubo está recubierta por macropicaduras poco profundas (corrosión alveolar superficial)

b) La magnitud de la corrosión se mide por la disminución del espesor de la pared; según sean las condiciones locales varía considerablemente a lo largo del tubo, dependiendo de la:

- *Posición del tubo en el banco o en la placa colgada*
- *Proximidad de sopladores*
- *Composición de las deposiciones de ceniza*
- *Temperatura de los humos y del metal tubular*

La corrosión de los aceros ferríticos de Cr y de los aceros inoxidables 18Cr + 8Ni aumenta con un elevado gradiente para temperaturas superiores a 1150ºF (621ºC), pasa por un máximo que se

extiende entre $\begin{cases} 1250 \div 1350°F \\ 677 \div 732°C \end{cases}$ y decrece rápidamente para temperaturas todavía más elevadas.

Los valores máximos de la corrosión se encuentran en los tubos colgados de salida del sobrecalentador radiante, o del recalentador, que se encuentran frente a los sopladores retráctiles:

- Los valores de la corrosión se sitúan en un tamaño de 1,27÷ 6,35 mm/año, y se han observado en tubos de acero inoxidable 18 Cr + 8 Ni.

- En superficies ubicadas en bancos tubulares de convección con temperaturas de $\begin{cases} 1100°F \div 1175°F \\ 593°C \div 635°C \end{cases}$ *protegidos de la radiación directa del hogar y de la acción del soplador retráctil, el tamaño de la corrosión es mucho más pequeño, en un margen comprendido entre (0,13÷0,51 mm/año).*

Depósitos de cenizas corrosivas.- Es muy difícil que la corrosión se presente en los tubos de un $\begin{cases} \text{- sobrecalentador} \\ \text{- recalentador} \end{cases}$ que tengan sólo deposiciones de ceniza volante en polvo. La corrosión viene casi siempre asociada con deposiciones sinterizadas o escorias, fuertemente ligadas a los tubos.

Las deposiciones constan al menos de tres capas distintas:

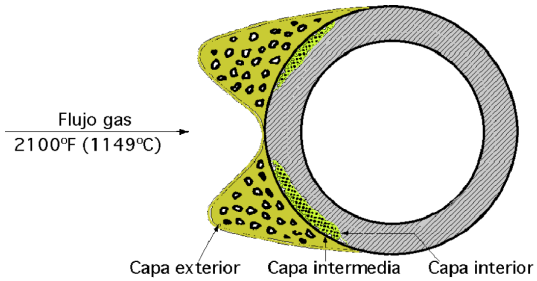


Fig XXI.27.- Deposición de ceniza sobre un tubo sobrecalentador de acero 18Cr + 8Ni

a) Capa exterior.- Forma la masa de la deposición, Fig XXI.27, y tiene una composición similar a la de la ceniza volante en polvo. Esta capa es dura y frágil, pero tiene una estructura porosa a través de la cual se pueden difundir los gases; es inocua por sí misma y juega un papel importante en la formación de la capa intermedia que contiene agentes corrosivos.

b) Capa intermedia.- Es de color blanco-amarillo de espesor entre $\begin{cases} 0,0313" \div 0,25" \\ 0,794 \div 6,35\ mm \end{cases}$

- Si la corrosión es ligera o inexistente, tiene una estructura margosa

- Si la corrosión es severa, es fundida y semivitrificada; en este caso la capa es muy difícil de retirar porque está firmemente ligada a la superficie corroída que constituye la capa interior

Cuando se calienta en aire, la capa intermedia funde alrededor de los 1000ºF (538ºC) y se decolora y endurece lentamente hasta formar una masa sólida que tiene aspecto de herrumbre. Los análisis químicos de la misma revelan que contiene mayores concentraciones de K, Na y S, que las de la ceniza originaria. Una gran parte de la deposición intermedia es ácida y soluble en agua.

La identificación de los compuestos que configuran la capa intermedia es difícil porque sus constituyentes no están bien cristalizados. Los sulfatos simples están ausentes y los sulfatos complejos alcalinos se detectan irregularmente.

Tabla XXI.7.- Análisis de deposiciones típicas de ceniza sobre un tubo de sobrecalentador de acero 18Cr + 8Ni

Deposiciones de ceniza	*Capa exterior (% en peso)*	*Capa intermedia (% en peso)*	*Capa interior (% en peso)*
SiO_2	23,5	23,3	7,8
Al_2O_3	14	11,5	1,7
Fe_2O_3	36	11	70,5
TiO_2	0,9	< 0,1	< 0,1
CaO	1,3	< 0,1	< 0,1
MgO	1,3	1,1	< 0,1
Na_2O	0,3	1,7	0,15
K_2O	2,9	13,5	1,3
NiO	< 0,1	< 0,1	0,3
Cr_2O_3	< 0,1	< 0,1	7
SO_3	7,3	27,5	10
Cl	0,02	< 0,01	< 0,01
Soluble/agua %	9	45,4	9
pH	3	2,2	4,3
Exceso SO_3 %	0,5	11,2	11,8

Los compuestos más comunes son $Na_3Fe(SO_4)_3$ y $KAl(SO_4)_2$ y también pueden estar presentes otros sulfatos alcalinos complejos que, cuando funden, corroen rápidamente la mayor parte de los aceros aleados del sobrecalentador.

La corrosión comienza entre $\begin{cases} 1000ºF \div 1150ºF \\ 538ºC \div 621ºC \end{cases}$ y depende de la cantidad de sulfatos complejos de Na y K y de que estos compuestos sean de Fe o de Al.

Cuando el sulfato de Fe-Na constituye la mayor parte de la capa intermedia, la corrosión comienza a temperaturas más bajas; la corrosión es más severa y persiste en un mayor campo de temperaturas cuando domina el sistema sulfato Al-K.

c) Capa interna.- Si se retira la capa intermedia, se observa una capa interna brillante de color negro, que parece haber remplazado el óxido protector del tubo. Esta capa está compuesta por productos de corrosión, óxidos, sulfuros y sulfatos de hierro y de otros elementos de aleación que hay en el metal tubular.

- En tubos de acero inoxidable 18Cr + 8Ni corroídos, rara vez el espesor excede de 0,063" (1,59 mm), debido a su fuerte tendencia a descascarillarse cuando los tubos se enfrían

- Las capas que contienen productos de corrosión de aleaciones ferríticas de Cr suelen alcanzar un espesor doble: 0,125" (3,18 mm) y tienen poca tendencia a descascarillarse cuando los tubos se enfrían

MECANISMOS DE LA CORROSIÓN.- Los elementos presentes en la corrosión de la ceniza de carbón (Na, K, Al, S, Fe) provienen de la materia mineral que tiene el carbón. Los minerales que facilitan esos elementos incluyen pizarras, arcillas y piritas que se encuentran en todos los carbones. Durante la combustión del carbón, estos minerales están expuestos a temperaturas elevadas y a fuertes efectos reductores del C, durante períodos de tiempo muy cortos.

Algunos de los alcalinos se desprenden o volatilizan como compuestos que tienen puntos de

rocío entre $\begin{cases} 1000°F \div 1300°F \\ 538°C \div 704°C \end{cases}$, aproximadamente. La pirita se oxida y libera SO_2 con la formación de una pequeña cantidad de SO_3 y dejando un residuo de óxido de hierro Fe_2O_3.

La mayor parte de la materia mineral, o sus productos derivados, reacciona para formar partículas vitrificadas de ceniza volante en polvo que incluidos en el flujo de humos, tienden a depositarse sobre las superficies tubulares, de forma selectiva, con las consiguientes reacciones entre estos materiales que se producen durante largos períodos de tiempo.

En la formación de las deposiciones corrosivas, el polvo se deposita en los tubos del sobrecalentador y recalentador; a lo largo de varias semanas, los alcalinos y los óxidos de S se difunden lentamente a través de la capa de polvo, hacia la superficie tubular.

En la zona de deposición de ceniza de menor temperatura, las reacciones entre los alcalinos, los óxidos de S y los componentes de Fe y Al del polvo, dan lugar a sulfatos complejos alcalinos, como los que se indican para el K en las reacciones siguientes:

$$3K_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 \Rightarrow 2K_3Fe(SO_4)_3$$

$$K_2SO_4 + Al_2O_3 + 3SO_3 \Rightarrow 2KAl(SO_4)_2$$

Con el sulfato de Na (Na_2SO_4), ocurren reacciones similares, aunque los sulfatos complejos de Na son menos aptos para formarse a altas temperaturas, debido a su baja estabilidad.

En las deposiciones de ceniza con vistas a formar sulfatos alcalinos complejos en la capa intermedia ($1000 \div 1500$ ppm), las concentraciones de SO_3 son muy altas, en comparación con las existentes en el humo (de $10 \div 25$ ppm).

Cuando el SO_3 producido en la deposición exterior excede de su presión parcial necesaria para la estabilidad, se forman sulfatos complejos por medio de las reacciones anteriormente indicadas; si se presenta la situación contraria, los sulfatos complejos se descomponen de acuerdo con las reacciones contrarias, hasta que se alcanza un nuevo equilibrio. Como la formación del SO_3 depende de la temperatura, la reversibilidad de estas reacciones depende también de la temperatura.

En la Fig XXI.26, se observa que la corrosión aumenta con la temperatura, pasa por un máximo entre $\begin{cases} 1250°F \div 1350°F \\ 677°C \div 732°C \end{cases}$, y cae a niveles menores con temperaturas más elevadas.

El campo de temperaturas de este rápido ataque en fase líquida está limitado por:

- *La temperatura de fusión de la mezcla de sulfatos alcalinos presentes*
- *Los límites térmicos de estabilidad de los mismos*

El ancho máximo de esta banda de temperatura es de 400ºF (222ºC).

La corrosión debida a los sulfatos alcalinos complejos suele estar en un intervalo comprendido entre $\begin{cases} 1000^\circ F \div 1400^\circ F \\ 538^\circ C \div 760^\circ C \end{cases}$, dependiendo la temperatura de los compuestos presentes en la capa intermedia.

Medidas correctivas. Hay varios métodos para combatir la corrosión de los tubos del sobrecalentador y recalentador, como:

- El uso de pantallas de acero inoxidable para proteger los tubos más vulnerables

- La selectividad del carbón

- La mejora de las condiciones de combustión, como el utilizar carbones con una adecuada finura, ignición rápida, buena mezcla y un apropiado aire$_{exceso}$

- El empleo de aleaciones resistentes a la corrosión y de revestimientos cerámicos en los tubos más vulnerables de sobrecalentador y recalentador.

XXI.10.- CENIZA DEL FUELÓLEO

El contenido de ceniza de un fuelóleo residual rara vez excede del 0,2%, lo que representa una cantidad pequeña, comparada con la que es habitual en cualquier tipo de carbón. Sin embargo, esta pequeña cantidad de ceniza es capaz de provocar severos problemas de deposición y de corrosión en las calderas. De los muchos elementos que pueden aparecer en las deposiciones de ceniza de fuelóleos, los más importantes son compuestos de Va, Na y S.

Origen de la ceniza.- Como en el caso del carbón, algunos de los componentes que forman la ceniza del aceite crudo tienen su origen en las materias animales y vegetales, de las que éste procede; los demás componentes son materiales extraños, consecuencia del contacto del crudo con las estructuras de la roca madre y rocas salinas, o bien se han adquirido durante los procesos de refino, almacenamiento y transporte.

Tabla XXI.8.- Contenidos en Va, Ni y Na, presentes en fuelóleos residuales (ppm en peso)

Origen del aceite crudo		*Vanadio*	*Níquel*	*Sodio*
Africa	*1*	*5,5*	*5*	*22*
	2	*1*	*5*	-
Europa del Este	*3*	*7*	-	*1*
	4	*173*	*51*	-
	5	*47*	*10*	*8*
USA	*6*	*13*	-	*350*
	7	*6*	*2,5*	*120*
	8	*11*	-	*84*
Venezuela	*9*	-	*6*	*480*
	10	*57*	*13*	*72*
	11	*380*	*60*	*70*
	12	*1134*	*21*	*49*
	13	*83*	-	*38*

El contenido de ceniza aumenta cuando se incrementan los componentes asfálticos, en los que el S actúa como puente de unión entre anillos aromáticos.

El S elemental y el sulfuro de hidrógeno se han encontrado en los aceites crudos; compuestos simples de S se han identificado en destilados de crudos, como los bisulfuros, los tiofenos y los mercaptanos.

El Va, Fe, Na, Ni y Ca, que se encuentran en el fuelóleo proceden de los estratos rocosos, y el Va, Ni, Zn y Cu de la materia orgánica de la que se formó el petróleo.

El aceite crudo no se usa normalmente como combustible, sino que se somete a procesos que dan lugar a una amplia gama de productos como:

- *gasolinas (44,4%)*
- *aceites lubricantes (16,4%)*
- *combustibles de aviación (6,2%)*
- *keroseno (2,9%)*
- *destilados (22,5%)*
- *combustible residual (7,6%)*

En la Tabla XXI.9 se recogen los compuestos metálicos y una gran parte de los compuestos de S que están concentrados en el residuo de la destilación de un crudo de Kuwait.

Los fuelóleos residuales de bajo S se obtienen mezclando partidas almacenadas, que incluyen fracciones pesadas de destilación y productos destilados de crudos bajos en S. Este procedimiento se utiliza si un fuelóleo residual tiene que cumplir determinadas especificaciones, como el contenido de Va o el contenido de ceniza.

Tabla XXI.9.- Contenido en S de las fracciones de un crudo de Kuwait

FRACCIÓN	*Rango de destilación, °F (°C)*	*Azufre total, % en peso*
Aceite crudo	---	*2,55*
Gasolina	*124 a 253°F, (51 a 123)°C*	*0,05*
Nafta ligera	*257 a 300, (125 a 149)°C*	*0,05*
Nafta pesada	*307 a 387°F, (153 a 197)°C*	*0,11*
Queroseno	*405 a 460°F, (207 a 238)°C*	*0,45*
Gasóleo ligero	*477 a 516°F, (247 a 269)°C*	*0,85*
Gasóleo pesado	*538 a 583°F, (281 a 306)°C*	*1,15*
Aceite residual	*588 a 928°F, (309 a 498)°C*	*3,7*

Liberación de la ceniza durante la combustión.- El aceite residual se precalienta y atomiza para ofrecer la suficiente superficie reactiva en el proceso de combustión, quemándose completamente dentro del hogar en dos etapas:

- En la primera se quema la porción volátil del fuelóleo y queda un residuo poroso de coque

- En la segunda se quema el residuo de coque

La velocidad de combustión del residuo de coque es inversamente proporcional al cuadrado de su diámetro, que a su vez está relacionado con el diámetro de la gota atomizada:

- Gotas pequeñas de combustible hacen que el residuo de coque se queme muy rápidamente, y que los constituyentes que forman la ceniza queden expuestos a mayores temperaturas dentro de la llama

- Los constituyentes que forman la ceniza a partir de grandes residuos de coque, que a su vez proceden de gotas grandes de combustible, se calientan con más lentitud

- La liberación de la ceniza de estos residuos se determina por la velocidad de oxidación del C

Durante la combustión, los componentes orgánicos de Va que se encuentran en el combustible residual, se descomponen térmicamente y se oxidan en el flujo de humos para pasar a Va_2O_3, Va_2O_4 y finalmente a V_2O_5 (vapor dentro del flujo de humos).

El Na que está presente en el aceite como cloruro, se vaporiza y reacciona con los óxidos de S, en el propio flujo de humos o después de la deposición sobre las superficies tubulares.

El S en el fuelóleo residual se elimina progresivamente durante la combustión y se oxida rápidamente para formar SO_2. Una pequeña cantidad de SO_2 se oxida a SO_3, por medio de una pequeña cantidad de oxígeno atómico presente en la parte más caliente de la llama. También se puede producir una oxidación catalítica de SO_2 a SO_3, conforme los humos pasan sobre deposiciones de ceniza ricas en Va, que se encuentran sobre los tubos del sobrecalentador y los refractarios de alta temperatura.

Formación y deposición de las cenizas de aceites.- La deposición de los constituyentes de la ceniza de aceite en las paredes del hogar y en las superficies del sobrecalentador puede ser un grave problema.

Los factores que afectan a la deposición de ceniza de aceite en las superficies absorbentes de calor de una caldera se agrupan en diversas categorías según: $\begin{cases} \text{- } \textit{Las características de la ceniza del fuel} \\ \text{- } \textit{El diseño de la caldera} \\ \text{- } \textit{El funcionamiento de la unidad} \end{cases}$

a) ***Características de la ceniza del fuelóleo.-*** Los elementos más significativos en el fuelóleo son el Na, S y Va, porque pueden formar compuestos complejos que tienen bajas temperaturas de fusión, $\begin{cases} 480°F \div 1250°F \\ 249°C \div 677°C \end{cases}$, tal como se indica en la Tabla XXI.10, que están comprendidas dentro del intervalo de temperaturas del metal de los bancos tubulares del sobrecalentador de las calderas que queman aceites.

La ceniza del fuelóleo se ablanda y funde en un amplio campo de temperaturas.

- Una partícula de ceniza en estado viscoso a la temperatura de la superficie del tubo, se puede adherir a él

- Una partícula de ceniza seca se adhiere a la superficie tubular por $\begin{cases} \text{- } \textit{atracción mutua} \\ \text{- } \textit{rugosidad superficial} \end{cases}$

La capa inicial de la deposición tiene una temperatura más alta que la de la superficie tubular, lo que provoca la formación de deposiciones adherentes.

El ensuciamiento continua hasta que la temperatura de la superficie de la deposición alcanza un valor, para el que toda la ceniza presente en el flujo de humos se encuentra fundida, de modo que la superficie de la deposición está bañada por el líquido fundido, sin solidificar, y por lo tanto la deposición continuará creciendo.

La velocidad inicial de crecimiento de la deposición de ceniza es máxima cuando la relación $\frac{Na}{Va} = \frac{1}{6}$; el equilibrio en el espesor de la deposición es de 0,125" ÷ 0,25"= (3,175 ÷ 6,35 mm) al cabo de 100 horas de operación.

Cuando el fuelóleo contiene constituyentes refractarios, sílice, alúmina y óxido de hierro, junto al Na y Va, no se alcanza ninguna condición de equilibrio y los bancos tubulares se apelmazan con deposiciones de ceniza menos densas y más friables que las escorias vitrificadas que se suelen presentar con fuelóleos en los que la relación $\frac{Na}{Va} = \frac{1}{6}$.

$\begin{cases} La\ velocidad\ de\ crecimiento\ de\ una\ deposición\ de\ ceniza \\ El\ espesor\ final\ de\ la\ acumulación \end{cases}$, dependen de diversos factores físicos, como la velocidad, temperatura de los humos, concentración de los constituyentes de la ceniza en los humos y, en particular, de la temperatura del metal tubular.

Para predecir el comportamiento de un aceite residual, en lo que respecta a la escorificación y ensuciamiento de los bancos tubulares, se tienen en cuenta diversas variables del combustible, que incluyen: $\begin{cases} - \textit{el contenido total de ceniza} \\ - \textit{el análisis de ceniza, especialmente los niveles de Na y Va, y la concentración de los constituyentes} \\ - \textit{las temperaturas de fusión y solidificación de la ceniza} \\ - \textit{el contenido de S total del aceite} \end{cases}$

b) Diseño de la caldera.- El ensuciamiento progresivo de los hogares y sobrecalentadores no se produce mientras las características de la ceniza no sean severas; si la temperatura del metal tubular es algo elevada, la solución consiste en mejorar las condiciones de combustión en el hogar y/o modificar los programas de soplado.

La geometría del hogar y el espaciado de los tubos en los bancos de convección se seleccionan para minimizar la velocidad de deposición de la ceniza. Para ello se emplea una disposición de tubos alineados, con espaciados laterales progresivamente más amplios cuanto más elevada sea la temperatura de los humos en la zona donde se ubiquen los tubos, lo que hace menos probable la deposición de ceniza abovedada entre tubos y facilita la limpieza de los bancos tubulares por los sopladores.

c) Funcionamiento de la caldera.- Una deficiente atomización del combustible da lugar a llamas más largas, lo que incrementa la velocidad de deposición de la escoria sobre las paredes del

hogar, dificultando la limpieza en las secciones de convección de la caldera. Es fundamental que la combustión se complete antes de que los humos lleguen a la primera fila de tubos (pantalla de escoria), que encuentran tras su salida del hogar.

Las partículas carbonosas relativamente grandes tienen mayor tendencia a impactar sobre los tubos, que las partículas de ceniza más pequeñas; si las partículas grandes están en estado viscoso se adhieren a los tubos, en donde prosigue la oxidación de las mismas, a una velocidad más baja, con formación de ceniza. El ensuciamiento por este mecanismo es difícil de detectar en una inspección durante el período en que la unidad está retirada de servicio, pero sí se puede detectar durante el funcionamiento, porque las llamas son largas y humeantes y los humos pueden arrastrar partículas incandescentes.

Para que el soplado sea efectivo, los ciclos de soplado deben ser lo suficientemente frecuentes para que no se depositen espesores que tengan sus superficies en estado semifundido y que sean difíciles de retirar. En casos de escorificación extrema, a veces es necesario reubicar sopladores o instalar sopladores adicionales para controlar la deposición en una zona crítica o usar aditivos.

Una unidad que funciona con su carga nominal mantenida durante largos períodos de tiempo, es más propensa a tener problemas de ensuciamiento con un fuelóleo, que una unidad que diariamente tiene variaciones de carga, ya que en esta situación el hogar permanece más limpio, debido al desprendimiento periódico de la escoria, con lo cual las temperaturas de los humos a través del sobrecalentador son más bajas, lo que alivia la carga de trabajo de los sopladores y, en cierto modo, controla la formación de depósitos en los bancos tubulares del sobrecalentador y recalentador.

Las sobrecargas de la caldera, aunque sean durante una o dos horas, se deben evitar y en especial si se ha reducido el $aire_{comburente}$ hasta un nivel con el que algún quemador sea deficitario en aire. En estas circunstancias, en el hogar se llegan a formar deposiciones de escoria y polvo, que se pueden desplazar hasta los bancos tubulares del sobrecalentador y recalentador.

XXI.11.- CORROSIÓN DE LA CENIZA DEL ACEITE

Corrosión a alta temperatura.- Los complejos de Na-Va, que normalmente se encuentran en las cenizas de aceites, son corrosivos cuando se funden, observándose una velocidad de corrosión en un amplio intervalo de temperaturas del metal y de humos, que depende de la cantidad y composición de la deposición de ceniza del aceite. La Fig XXI.28 muestra el efecto combinado de las temperaturas del metal y de los humos sobre la corrosión, para una composición del fuelóleo de 150 ppm de Va, 70 ppm de Na y 2,5% de S.

Cuando la concentración de Va en el fuelóleo varía, la magnitud de la corrosión, comparada con la del combustible con 150 ppm de Va, puede aumentar o disminuir, Fig XXI.29.

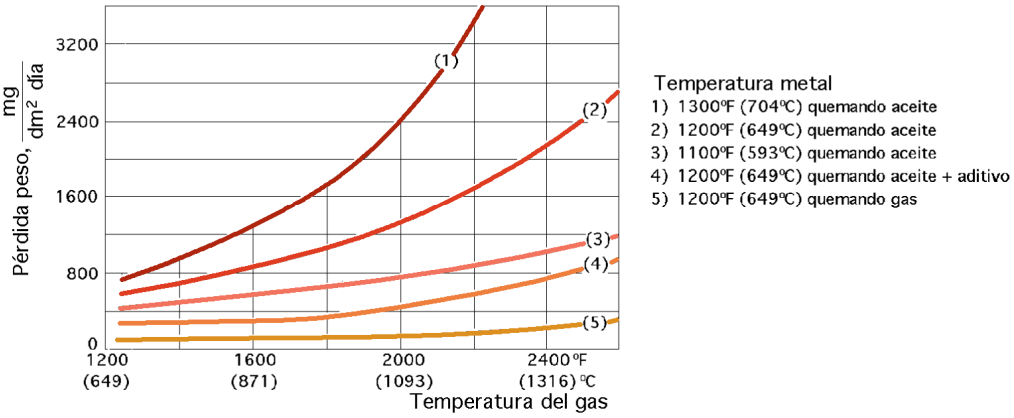


Fig XXI.28.- Efecto de la temperatura de los humos y del metal sobre la corrosión de los aceros aleados 304, 316 y 321, en una unidad que quema fuelóleo con 150 ppm de Va, 70 ppm de Na y 2,5% de S. Duración del ensayo 100 horas.

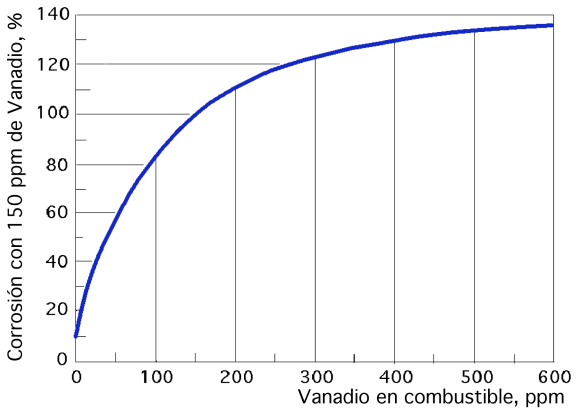


Fig XXI.29
Efecto de la concentración de Va en la corrosión por ceniza de aceite

El efecto del contenido de Na en el combustible no está tan claro, porque las condiciones de combustión y el contenido de cloruros en el combustible pueden controlar su nivel; el contenido de Na afecta a la temperatura mínima del metal, para la que la corrosión se hace significativa.

Cuanto más alto es el contenido en Cr de una aleación, más resistente es al ataque de la corrosión; este es el motivo de utilizar aleaciones de 18Cr + 8Ni en los tubos de alta temperatura del sobrecalentador. Contenidos de Cr superiores al 30% proporcionan una gran resistencia frente a la corrosión, a expensas de las propiedades físicas; aleaciones de 25Cr + 20Ni se utilizan para forrar tubos, pero incluso esta aleación no facilita una protección completa. La presencia de Ni en las aleaciones para alta temperatura es necesaria para conservar la resistencia mecánica, y las aleaciones altas en Cr y Ni pueden ser resistentes al ataque de la ceniza en condiciones oxidantes.

Corrosión a baja temperatura.- En las calderas que queman aceites, el problema de la corrosión a baja temperatura es consecuencia de la formación y condensación del ácido sulfúrico, que procede de los humos, en forma similar al caso de unidades que queman carbón; estas calderas son más susceptibles a la corrosión a baja temperatura que la mayoría de las unidades que queman carbón, por las siguientes razones:

- *El Va de las deposiciones de cenizas de aceite, es buen catalizador para convertir el SO_2 en SO_3*
- *Hay menor cantidad de ceniza en los humos*

Las partículas de ceniza presentes en los humos reaccionan con el vapor de SO_3 disminuyendo

su porcentaje en los humos. Como el aceite tiene mucha menos ceniza que el carbón, se pueden esperar diferencias notables. La ceniza del carbón es más básica que la ceniza del aceite, por lo que tiende a neutralizar cualquier deposición ácida, cosa que no sucede con la ceniza del aceite.

Tabla XXI.10.- Puntos de fusión de algunos constituyentes de la ceniza de aceite

COMPUESTO		Punto de fusión	
Denominación	Fórmula	ºF	ºC
Oxido de aluminio	Al_2O_3	3720	2049
Sulfato de aluminio	$Al_2(SO_4)_3$	1420 *	771
Oxido de calcio	CaO	4662	2572
Sulfato de calcio	$CaSO_4$	2640	1449
Oxido de Hierro	Fe_2O_3	2850	1565
Sulfato de hierro	$Fe_2(SO_4)_3$	895 *	479
Oxido de níquel	NiO	3795	2091
Sulfato de níquel	$NiSO_4$	1545 *	841
Dióxido de silicio	SiO_2	3130	1721
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	1625	885
Bisulfato de sodio	$NaHSO_4$	480 *	249
Pirosulfato de sodio	$Na_2S_2O_7$	750 *	399
Sulfato férrico de sodio	$Na_3Fe(SO_4)_3$	1000	538
Trióxido de vanadio	V_2O_3	3580	1971
Tetraóxido de vanadio	V_2O_4	3580	1971
Pentóxido de vanadio	V_2O_5	1275	691
Metavanadato de sodio	$Na_2O\ V_2O_5\ (NaVO_3)$	1165	629
Pirovanadato de sodio	$2Na_2O\ V_2O_5$	1185	641
Ortovanadato de sodio	$3Na_2O\ V_2O_5$	1560	849
Vanadilvanadatos de sodio	$Na_2O\ V_2O_4\ V_2O_5$	1160	627
	$5\ Na_2O\ V_2O_4\ 11V_2O_5$	995	535
* Descompone a una temperatura próxima a la del punto de fusión			

Las deposiciones ácidas (hollines ácidos) se generan en las superficies metálicas (calentadores de aire, conductos y chimeneas) que operan con humos por debajo del punto de rocío del hollín, que ha absorbido vapor de ácido sulfúrico a su paso por la caldera.

Tabla XXI.11.- Clasificación de métodos de control del ensuciamiento y corrosión en calderas que queman aceites

	SUMINISTRO DE COMBUSTIBLE
Reducir la cantidad de constituyentes de la ceniza del combustible en el hogar	Selección Mezcla Purificación
	DISEÑO
Minimizar la cantidad de constituyentes de la ceniza del combustible en superficies termointercambiadoras	Geometría de hogar Disposición bancos tubulares Temperaturas de metal Temperaturas de humo Disposición sopladores
	OPERACION
Minimizar efectos de enlace estructural y de compuestos corrosivos en deposiciones de ceniza	Ciclos de cargas Programa de soplado Combustión - exceso aire Aditivos Lavados con agua

Métodos de control.- Los que se han propuesto para controlar el ensuciamiento y la escorifi-

cación en calderas que queman aceites, se resumen en la Tabla XXI.11, siendo siempre las condiciones económicas las que gobiernan su aplicabilidad.

- El método más seguro de control es reducir la ceniza y S que entra en el hogar

- El método menos seguro de control es minimizar el efecto de los componentes de la ceniza una vez depositada en los tubos

Dado que la severidad del ensuciamiento y escorificación depende de las características del fuelóleo, del diseño de la caldera y de las variables de funcionamiento, no se puede prescribir una solución general para estos problemas.

XXI.12.- SUMINISTRO DE FUELÓLEO

Aditivos para fuelóleo.- Cuando la ceniza del fuelóleo es problemática, un procedimiento efectivo consiste en añadir al fuelóleo o al hogar, pequeñas cantidades de materiales que modifican las características de la ceniza lo suficiente para que se puedan eliminar con sopladores de de aire o vapor o con lanzas de aire.

Los aditivos más efectivos son la alúmina, la dolomía y la magnesia, y se emplean para:

- Reducir los problemas asociados al ensuciamiento del sobrecalentador

- La corrosión { *- de la ceniza a alta temperatura* / *- por ácido sulfúrico a baja temperatura*

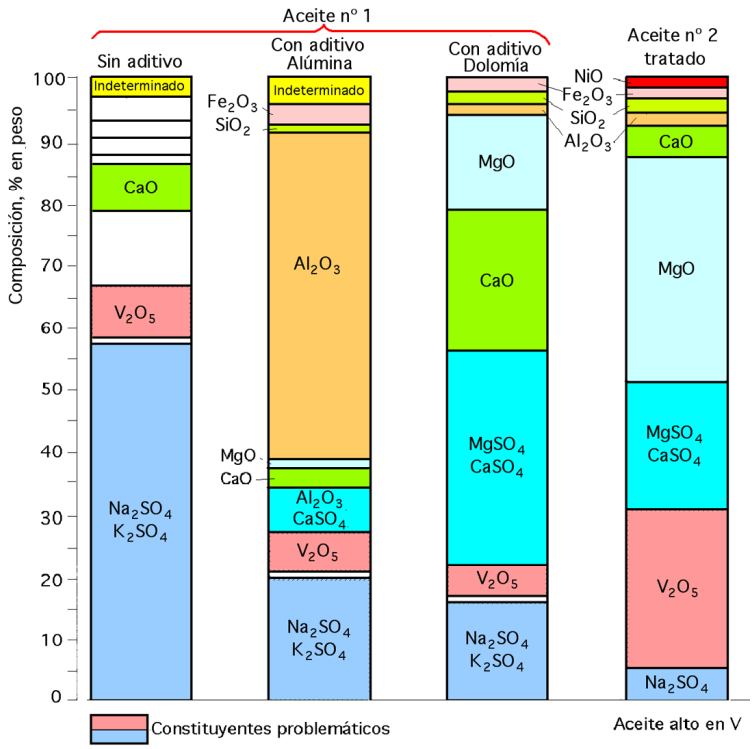


Fig XXI.30.- Efecto de los aditivos para fuelóleo sobre la composición de la deposición de la ceniza de fuelóleo

El análisis de las deposiciones típicas en un sobrecalentador, procedentes de un fuelóleo (1), antes y después del tratamiento con alúmina o dolomía, se presenta en la Fig XXI.30; el resultado del tratamiento de otro fuelóleo con magnesia se representan en el gráfico de barras de la derecha. La disminución del ensuciamiento y corrosión a alta temperatura se verifica mediante la producción de una deposición de ceniza con alto punto de fusión, que se puede reducir a polvo (es friable) y eliminar fácilmente por lanzas o sopladores.

Cuando la ceniza se encuentra seca, la corrosión se reduce considerablemente.

La corrosión por ácido sulfúrico a baja temperatura se minora mediante la formación de sulfatos refractarios, utilizando el SO_3 gaseoso que está presente en el flujo de humos; eliminando el SO_3 gaseoso, el punto de rocío de los humos se reduce lo suficiente para proteger las superficies metálicas. Los sulfatos formados se encuentran relativamente secos y se retiran por medio de un equipo normal de limpieza. La cantidad de aditivo utilizado debe ser igual al contenido de ceniza del fuelóleo.

En algunos casos, con proporciones diferentes se obtienen mejores resultados, especialmente en lo que respecta a la limitación de la corrosión a alta temperatura, utilizando relaciones de aditivo 2/1 a 3/1 en peso, según sea el contenido de Va del aceite.

La introducción en el hogar de los materiales que configuran el aditivo, se puede hacer:

- Midiendo una cantidad de lechada de aceite y aditivo puesto en las líneas de suministro a los quemadores

- Pulverizando el material del aditivo hasta que el 100% pase a través del tamiz normalizado de 325 mallas (44 micras), para lograr una buena dispersión y un mínimo desgaste del atomizador

Para una caldera que quema fuelóleo con un sistema de flujo de retorno a AP, resulta ventajoso introducir el aditivo en polvo mediante el soplado hacia el hogar; para lograr una buena dispersión, el 100% de polvo aditivo debe pasar por el tamiz de 325 mallas (44 micras). La elección de un aditivo depende de su disponibilidad, de su coste y del método de aplicación que se haya elegido. La alúmina utilizada en la lechada de aceite provoca mayores desgastes en la placa del atomizador que otros materiales.

Comparando la cantidad de deposiciones formadas con diferentes aditivos se tiene que la:

- Dolomía produce la mayor, a consecuencia de su capacidad de sulfatación

- Magnesia se sitúa en el intermedio

- Alúmina y el caolín forman la menor

Si se dispone del adecuado equipo de limpieza, las deposiciones se eliminan fácilmente y las cantidades formadas no son problema.

Control del exceso de aire.- Los problemas planteados en la combustión de fuelóleos residuales como la $\begin{cases} \text{- } \textit{deposición a alta temperatura (ensuciamiento)} \\ \text{- } \textit{corrosión a} \begin{cases} \text{- } \textit{alta temperatura} \\ \text{- } \textit{baja temperatura por ácido sulfúrico} \end{cases} \end{cases}$, surgen como consecuencia de la presencia de Va y S en sus estados de máxima oxidación.

Reduciendo el $aire_{exceso}$ desde el 7% al 1%, se puede evitar la formación de compuestos de Va y S que estén completamente oxidados y, por tanto, se reducen el ensuciamiento y los problemas de corrosión de la caldera.

La velocidad de corrosión para un sobrecalentador de acero inoxidable 304 mantenido a 1250ºF, (677ºC) inmerso en un flujo de humos a 2100ºF (1149ºC), se reduce más del 75%, cuando el $aire_{exceso}$ baja desde un 7% al 1%, Fig XXI.31.

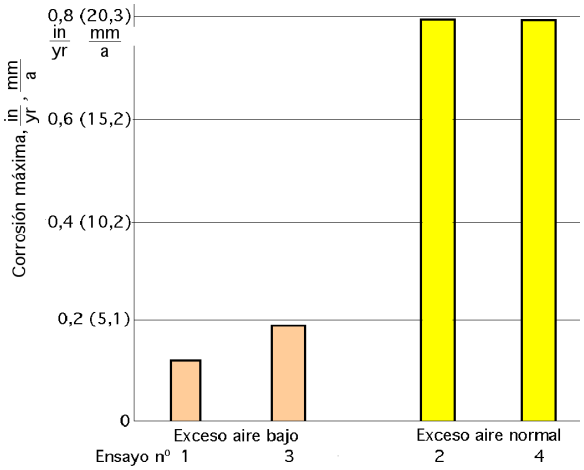


Fig XXI.31.- Efecto de la combustión con bajo $aire_{exceso}$, en la corrosión a alta temperatura de la ceniza de aceite

La deposición de la ceniza formada en el banco del sobrecalentador es blanda y pulverulenta, en contraste con la dura y densa que se adhiere a los tubos cuando el $aire_{exceso}$ es del 7%; la velocidad de acumulación de ceniza con bajo $aire_{exceso}$ es como mucho la mitad.

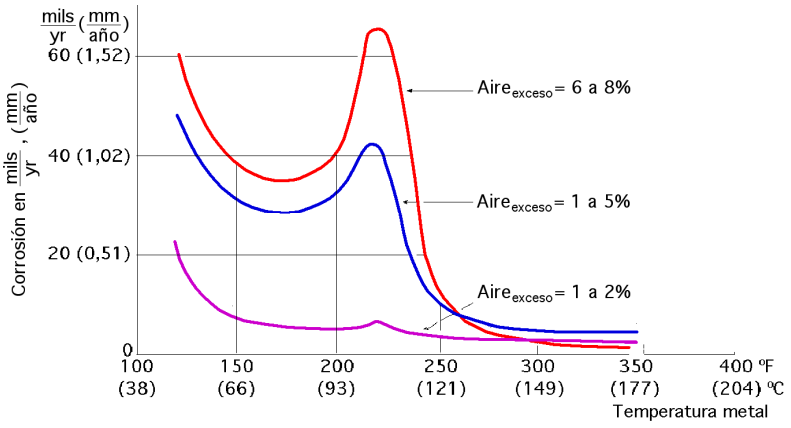


Fig XXI.32.- Efecto del $aire_{exceso}$ sobre la corrosión a baja temperatura del acero al C

La operación con 1% $aire_{exceso}$ eliminó prácticamente la corrosión del acero al C a baja temperatura, para todas las temperaturas del metal superiores al punto de rocío de los humos Fig XXI.32.

Los valores de la pérdida por $C_{inquemado}$ con bajo $aire_{exceso}$, pueden ser del 0,5%, cifra aceptable para las plantas termoeléctricas.

REFERENCIAS CAP XXI.- EFECTO DE LA CENIZA DEL COMBUSTIBLE SOBRE EL DISEÑO Y FUNCIONAMIENTO

B&W.- STEAM: ITS GENERATION AND USE.- 40th Edition, Chapter 20.- The Babcock and Wilcox Company Barberton, Ohio, USA (1992)

B&W.- CHAPTER 21 FUEL ASH EFFECTS ON BOILER DESIGN AND OPERATION.- The Babcock and Wilcox Company

Regan.J.W.- IMPACT OF COAL CHARACTERISTICS ON BOILER DESIGN.- Presented at Coal Technology 82 Houston, Texas, CE TIS-7291

James J. Baker, Jefiey G. Rolle, Robert Llerena, J. Edmond Co.- COMPARISON OF FZTEL PROPERTIES OF PETROLEUM COKES AND COALS USED IN POWER GENERATION.- 1530 West 16th Street, Long Beach, CA 90813

KERK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY.- Volume 6, 4th Ed., Gadicatioo, 541-568 (1993)

Neil Johnson.- FUNDAMENTALS OF STOKER FIRED BOILER DESIGN AND OPERATION.- Presented at CIBO Emission Controls Technology Conference July 15 - 17, 2002

Bessette, R. D.- EMISSIONS AND EFFICIENCY PERFORMANCE OF INDUSTRIAL COAL STOKER FIRED BOILERS by ABMA DOE/ET 10386-TI (Vol. !), August 1981

James R., Myers P.E.- COMBUSTION IMPROVEMENTS IN STOKER FIRED BOILERS.- Facilities Engineering Institute .- The Pennsylvania State University

Borio R. W., Levasseur A. A.- OVERVIEW OF COAL ASH DEPOSITION IN BOILERS.- COMBUSTION ENGINEERING, INC. - 1000 Prospect Hill Road, Windsor, CT 06095

Dooley, R B.- BOILER TUBE FAILURES - A PERSPECTIVE AND VISION.- Proceedings International Conference on Boiler Tube Failures in Fossil Plants, Palo Alto, California : EPRI, 1992.

Calannino J.- PREVENT BOILER TUBE FAILURE PART I: FIRE-SIDE MECHANISMS.- Chemical Engg. Progress, October, 1993, p. 33.

Calannino, J.- PREVENT BOILER TUBE FAILURES PART II: WATERSIDE MECHANISMS.- Chemical Engg. Progress, November 1993, p. 73.