

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE ALIMENTACIÓN EN LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN LA OPERACIÓN DE UNA CALDERA DE BIOMASA

Carias, Lucila; Castillo, Walter; Espinoza, Gustavo; Alas, Rafael.
La Libertad, Universidad Centroamericana "José Simeón Cañas", El Salvador
jalas@uca.edu.sv

Abstract— Los gases de combustión generados de la quema del bagazo de caña dentro de una caldera en un ingenio azucarero pueden causar problemas serios de corrosión dependiendo de las temperaturas a las que se encuentren. Mediante simulaciones en el software Ansys con diferentes composiciones de alimentación se estimaron perfiles de temperatura que poseen los gases de combustión dentro de un modelo simplificado de un calderín, así como del agua que se transporta por el equipo, obteniéndose valores entre 300 K y 750 K aproximadamente. Mediante el análisis de la energía libre de Gibbs para distintas reacciones de corrosión en el software HSC Chemistry, fue posible determinar cuáles se favorecen más en ese intervalo de temperatura y el producto de que se generaría en mayor cantidad, siendo este el cloruro de potasio, que actúa como precursor de la formación de cloro gaseoso, el cual es responsable de efectos de corrosión por ataque químico a los metales de la caldera

Palabras claves: Ataque químico, caldera, corrosión, gases de combustión, Gibbs, perfil de temperatura, simulación.

I. INTRODUCCIÓN

El término caldera se aplica a un dispositivo que genera vapor a partir de una reacción de combustión para la transformación de energía y para procesos industriales o de calefacción, por medio del calentamiento de agua para uso general [1], en los ingenios son equipos de gran importancia debido a que operan continuamente en el período de zafra, bajo rigurosas medidas que contribuyen a la facilidad de proceso en la producción de azúcar, disminuyendo el deterioro de los componentes y la necesidad energética del ingenio [2], debido a que la materia a quemar en una caldera de un ingenio es el bagazo de la caña, el cual es un subproducto del proceso de elaboración de azúcar.

Debido a la composición muy diversa del bagazo y a las altas temperaturas que se alcanzan dentro del equipo, además de las reacciones típicas de combustión también ocurren otras reacciones secundarias de compuestos interactuando con el material metálico del equipo, algunas de éstas pueden generar en el equipo el fenómeno de corrosión, el cual consiste en un ataque destructivo que sufre un material, por lo general metálico, a causa de una reacción química o electroquímica que se esté dando con el medio que lo rodea [3], el

material que sufre corrosión puede verse afectado en sus propiedades físicas o mecánicas y en algunos casos puede conllevar a una pérdida de material, lo cual puede provocar costes de mantenimiento, de reposición, entre otros, por lo que es de gran importancia controlar este fenómeno [3].

Para el enfoque del estudio que se llevó a cabo se analizó específicamente la corrosión seca la cual es da cuando el metal está expuesto a la acción de gases, generalmente a temperaturas elevadas [3]. Este mecanismo de corrosión por lo general es lento, debido a que la capa externa del material se recubre del producto de oxidación, sin embargo al haber reacciones de combustión la corrosión seca suele acelerarse y volverse más problemática.

Para el análisis del fenómeno de corrosión se recurrió a la propiedad termodinámica llamada Energía Libre de Gibbs y el equilibrio químico.

Estos dos conceptos se relacionan debido a que en el punto de equilibrio de una reacción química, la energía de Gibbs alcanza un valor mínimo, es decir donde el cambio de dicha propiedad es igual a cero [4], es de vital importancia encontrar estos puntos de equilibrio ya que se deben analizar los valores de Energía de Gibbs correspondientes a dichos puntos debido a que si el valor de la misma es negativo, la reacción se considera favorecida a las condiciones que se analizó, sin embargo si el valor es uno positivo la reacción que se analizó no se encuentra favorecida [5]

II. METODOLOGÍA

El proceso a seguir se dividió en tres etapas, las cuales se describen a continuación:

A. *Balances de materia y energía*

El hogar es la parte de la caldera donde se da el proceso de combustión del bagazo de caña. En esta etapa se busca determinar las corrientes de entrada y salida, de las cuales no se posee información alguna, tales como: la alimentación de aire, la salida de gases de combustión y la cantidad de bagazo que no se logra quemar en el proceso. Así también, la fracción de agua que se forma luego de la reacción y el nitrógeno presente en la corriente de gases de combustión.

La composición de la alimentación de bagazo se presenta en la tabla 1:

TABLA 1
COMPOSICIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA

Flujo de bagazo entrante (ton)	
F	1441.1
Elemento	Composición
C	0.47
H	0.065
O	0.44
N	0.002

La corriente de aire tiene una composición de 23% de oxígeno y 77% de nitrógeno. Para el caso de la corriente de gases de combustión esta compuesta por 65.2% de nitrógeno, 13.3% de dióxido de carbono y 3.1% de oxígeno.

Con la información antes mencionada se armaron las ecuaciones de balance por elemento y, apoyado con el *solver* de Excel se encontraron los flujos y composiciones que no se conocían.

B. Simulación en software Ansys

Para obtener los datos de temperatura necesarios del análisis de los efectos de corrosión en el calderín, es necesario realizar una simulación del proceso que ocurre dentro del mismo. Los gases de combustión transfieren parte de la energía que tienen a un flujo de agua con el fin de que se dé el cambio de fase, es decir, que pase de agua líquida a vapor. Es este intercambio de calor que genera un perfil de temperaturas en el calderín y puede potenciar el proceso de corrosión dentro del mismo.

El programa posee dos módulos para analizar el flujo de fluidos, estos son fluent y CFX, los cuales se diferencian en los métodos de solución que utilizan. Para este caso se ha utilizado el módulo fluent.

Como primer paso se cargó la figura del intercambiador de calor que se simularía, luego se procedió a hacer el mallado para poder especificar las propiedades y composiciones de las diferentes corrientes que entran al equipo.

Una vez especificado todo lo anterior el programa procede con la solución de la simulación obteniendo como resultado perfiles de temperatura y velocidad a lo largo del equipo.

C. HSC Chemistry

Para el análisis de la corrosión dentro de la caldera, se utiliza el *software* HCS Chemistry en el módulo Reaction Equations. El objetivo es analizar diferentes reacciones de corrosión que se pueden

dar dentro de la caldera en un rango de temperaturas, el cual fue obtenido de las simulaciones previamente hechas.

Para el uso del programa es necesario especificar la reacción que se desea analizar. Una vez descrita la reacción y el rango de temperaturas, el programa devuelve como resultado valores de cambios de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs para diferentes valores de temperatura. Cabe destacar que en el análisis de la reacción se utiliza la energía libre de Gibbs para verificar si la reacción se ve favorecida en el intervalo de temperaturas o no. Si el valor de la energía libre de Gibbs es menor a cero la reacción se ve favorecida, caso contrario la reacción no se ve favorecida en el intervalo de temperaturas especificado.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los resultados de cada apartado explicado anteriormente en la metodología:

A. Balance de materia

Al simultanear las ecuaciones de los balances por elemento planteados se obtienen los flujos de aire y de gases de combustión.

Para el flujo entrante de aire y sus respectivas composiciones, se tiene un resultado de 7537.9644 toneladas.

Para el flujo de salida se obtienen 8960.664 toneladas, que incluyen CO₂, N₂, O₂, CO, H₂O y bagazo no quemado. Las respectivas composiciones se muestran a continuación:

TABLA 2
COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE COMBUSTIÓN

Flujo de salida (ton)	
8960.664	
Compuesto	Composición
CO2	0.13303646
N2	0.65171543
O2	0.03142272
CO	0.09381965
H2O	0.09000573
Total	1

Como se puede observar, al quemar solamente bagazo de caña, se favorece la formación de monóxido de carbono y de vapor de agua de forma muy parecida.

B. Simulación en software Ansys

Una vez el programa ha logrado resolver las ecuaciones planteadas para el modelo, los resultados obtenidos son diferentes perfiles de las variables que interesan analizar. Para este caso, los perfiles de interés son de temperatura a lo largo de todo el intercambiador de calor.

El perfil de temperatura obtenido se muestra a continuación:

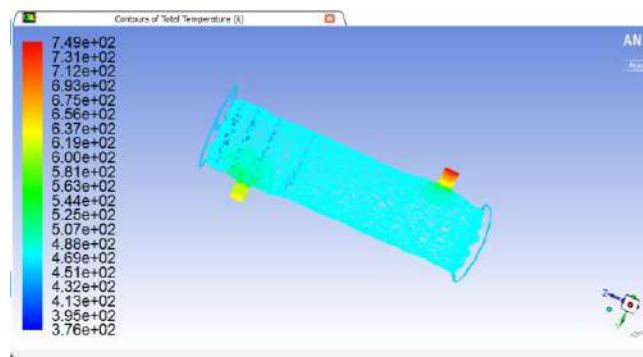


Figura 1 Perfil de temperaturas para agua en fase vapor y gases de combustión.

Las mayores temperaturas se encuentran en la entrada y salida de los gases de combustión. El resto de la coraza del intercambiador de calor se mantiene en un rango de temperaturas mayor que el caso anterior, alrededor de los 469 K a 507 K. A su vez, la temperatura de los tubos por donde pasa el vapor de agua subió en comparación al agua líquida. Con estos rangos de temperaturas es posible analizar las reacciones de corrosión y qué tanto se ven favorecidas dentro del mismo. Cabe destacar que el vapor, a estas temperaturas, se encuentra sobrecalentado.

C. HSC Chemistry

Una vez finalizada la simulación, se continuó con el software HSC Chemistry, donde se analizaron las reacciones de corrosión en el rango de temperatura de operación de la caldera, y de esta manera, se observó cuáles son las más favorecidas para ocurrir a partir de la energía libre de Gibbs de éstas. Si dicha propiedad tomó un valor negativo la reacción se encuentra favorecida; sin embargo, si tomó valores positivos, la reacción no se encuentra favorecida en ese rango de temperaturas.

En la siguiente tabla se especifican las reacciones de corrosión que se han considerado.

TABLA 3
REACCIONES DE CORROSIÓN

Rx 1	$2KCl_{(s)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow K_2SO_{4(s)} + Cl_{2(g)}$
Rx 2	$2CrCl_{2(g)} + 1.5O_{2(g)} \rightarrow CrO_{3(s)} + 2Cl_{2(g)}$
Rx 3	$2KCl_{(s)} + SO_{2(g)} + 0.5O_{2(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow K_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)}$
Rx 4	$4KCl_{(s)} + Cr_2O_{3(s)} + 2.5O_{2(g)} \rightarrow 2K_2CrO_{4(s)} + 2Cl_{2(g)}$
Rx 5	$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$
Rx6	$4NaCl_{(s)} + Cr_2O_{3(s)} + 2.5O_{2(g)} \rightarrow 2Na_2CrO_{4(s)} + 2Cl_{2(g)}$

En la figura 2 se muestran las gráficas del cambio de energía de Gibbs contra temperatura para cada una de las reacciones antes mencionadas.

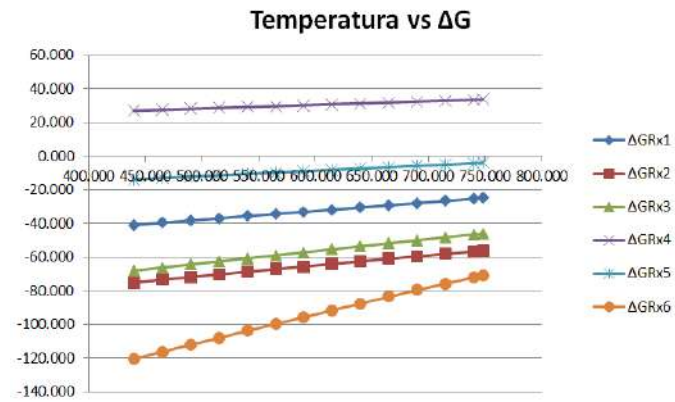


Figura 2 Cambio de energía de Gibbs contra temperatura.

Como se puede observar, dentro del rango de temperaturas de operación del intercambiador de calor, de las seis reacciones que se analizaron, cinco de ellas se ven favorecidas ya que poseen un cambio en la energía libre de Gibbs negativo. La más favorecida es la número 6, formando cloro gaseoso a partir de la presencia de cloruro de sodio.

Otra de las reacciones que se ve más favorecida produce también cloro gaseoso a partir de cloruro de potasio, compuesto precursor que se forma en mayor medida en la combustión.

D. Cambios en la alimentación

En muchas ocasiones no se alimenta solamente bagazo a la caldera, y es deseable conocer el efecto que tienen estas variaciones en la alimentación y en la composición de los gases de salida, así como en las temperaturas que se puedan dar dentro del intercambiador de calor.

Para ello, se han escogido dos biomásas comúnmente usadas como combustible para calderas: virutas de madera y grama. A su vez se tomó un porcentaje de alimentación de 25% para la biomasa y 75% para el bagazo, también una alimentación del 50% para cada uno. En la siguiente tabla se muestran como varían las composiciones de los gases de combustión así como la temperatura mínima y máxima para cada alimentación.

TABLA 4
COMPOSICIONES Y TEMPERATURAS AL CAMBIAR ALIMENTACIÓN

100 % Bagazo	75% Bagazo 25% Madera	50% Bagazo 50% Madera	75 % Bagazo 25 % Grama	50 % Bagazo 50 % Grama

CO2	0.133	0.133	0.134	0.134	0.134
O2	0.031	0.032	0.032	0.032	0.032
CO	0.090	0.092	0.094	0.089	0.088
N2	0.652	0.653	0.654	0.654	0.656
H2O	0.094	0.091	0.087	0.089	0.090
Tmin (K)	451	469	469	451	451
Tmáx. (K)	749	749	749	749	749

Como se puede observar, al variar la biomasa, los cambios en la composición de los gases de combustión son mínimos. Se favorece la formación de vapor de agua por encima del monóxido de carbono al alimentar grama junto con el bagazo mientras que al alimentar virutas de madera se favorece la formación de monóxido de carbono por sobre vapor de agua. Esto puede deberse a que la grama posee más hidrógeno en su composición que las virutas de madera. El intervalo de temperaturas permanece similar para ambos casos.

Otra modificación realizada fue el aumento en la alimentación del aire. Para este caso se encontraron nuevas composiciones al alimentar 25% más del aire encontrado al usar solo bagazo como combustible y el doble de ese mismo aire encontrado. En la siguiente tabla se muestran las composiciones así como la temperatura mínima y máxima.

TABLA 5
COMPOSICIONES Y TEMPERATURAS AL CAMBIAR FLUJO DE AIRE

	Aire de alimentación encontrado	25% más de alimentación de aire	100% más de alimentación de aire
CO2	0.133	0.121	0.088
O2	0.031	0.029	0.021
CO	0.090	0.103	0.124
N2	0.652	0.593	0.429
H2O	0.094	0.153	0.339
Tmin (K)	451	469	451
Tmáx. (K)	749	731	731

Al alimentar más aire se favorece la formación de monóxido de carbono y vapor de agua, esto debido a que se favorece la formación de agua y esto consume gran cantidad del oxígeno disponible para la combustión causando que se produzca menos dióxido de carbono.

IV. CONCLUSIONES

Al analizar las reacciones de corrosión se observaron sus valores de ΔG y mientras más negativos fueran, más favorecida se

encontraría en dicho rango de temperatura. Por lo tanto, se puede concluir que en el calderín la reacción de corrosión más favorecida sería la ecuación en la que se forma cromato de sodio y cloro gaseoso a partir de cloruro gaseoso ya que sus valores de energía de Gibbs rondan desde los -500 hasta los -300 kJ en el rango de temperatura, siendo estos los valores más negativos de las 6 reacciones.

Al realizar el análisis en el software HSC Chemistry para obtener las cantidades que se formarían de todos los compuestos de corrosión, se obtuvo que los más representativos fueron el cloruro de potasio y el cloruro de sodio y comparando con las reacciones de corrosión se puede observar que el cloruro de potasio forma parte de dos reacciones favorecidas y el cloruro de sodio forma de la reacción más favorecida, por lo tanto se puede concluir que ambos compuestos son los que están más propensos a provocar corrosión dentro de la caldera.

El cambio en la composición de alimentación mezclando bagazo junto con otra biomasa produce una ampliación del intervalo de temperaturas en la mayor parte de la coraza ya que pasa de operar entre 469 K a 507 K al alimentar solo bagazo de caña, a un intervalo que comprende entre 451 K y 507 K al mezclar la alimentación con otra biomasa.

V. REFERENCIAS

- [1] L. A. Lezana Chajón, *ANÁLISIS DE OPERACIÓN Y FUNCIONAMIENTO DE UN CLARIFICADOR DE AGUA, ORIUNDA DE LAVADO DE GASES EN CALDERAS DE INGENIO LA UNIÓN*, S. A., Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala, 2006.
- [2] W. A. Manso Hernández, «LAS CALDERAS DE LOS INGENIOS AZUCAREROS Y LA AUSTERIDAD ECONÓMICA,» 2007. [En línea]. Available: <https://www.laica.co.cr/biblioteca/servlet/DownloadServlet?c=443&s=2521&d=8997>. [Último acceso: 20 Abril 2018].
- [3] F. C. & A. L. D. Gomez de Leon Hijes, *Manual Básico de Corrosión para Ingenieros*, Primera ed., Murcia: Universidad de Murcia, 2004.
- [4] J. Smith, H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*, Séptima ed., México: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2005, pp. 8-9.
- [5] R. Elliot y C. Lira, «Gibbs Minimization,» de *Introductory chemical engineering thermodynamics*, Prentice Hall, 2012, pp. 673-676.