

**ENZO MANUEL EGIDIO PETTINELLI REYES**

**INVESTIGACIÓN DE CAUSAS DE ALTAS EMISIONES DE TRS EN  
CALDERAS RECUPERADORAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P511i  
2011

Pettinelli Reyes, Enzo Manuel Egidio, 1978-

Investigacion de causas de altas emisiones de TRS en calderas recuperadoras / Enzo Manuel Egidio Pettinelli Reyes. – Viçosa, MG, 2011.

xv, 108f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Marcelo Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 102-103.

1. Gás - Teor de enxofre. 2. Caldeiras - Medidas de segurança. 3. Caldeiras. I. Universidade Federal de Viçosa.  
II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98673

**ENZO MANUEL EGIDIO PETTINELLI REYES**

**INVESTIGACIÓN DE CAUSAS DE ALTAS EMISIONES DE TRS EN  
CALDERAS RECUPERADORAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 21 de julho de 2011

---

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho

---

Teresa Cristina Fonseca da Silva

---

Marcelo Cardoso  
(Orientador)

## **AGRADECIMIENTOS**

A Celulosa Arauco y Constitución por la oportunidad de realizar el Programa de Pos-Graduación Lato Sensu en Tecnología de Celulosa y Papel y posterior Maestría. A la Universidad Federal de Viçosa por el alto nivel de curso ofrecido.

A Profesores y orientadores Srs. Alfredo Mokfienski y Marcelo Cardoso por el direccionamiento y dedicación en monografía y tesis de Maestría respectivamente.

A todos los que de alguna manera contribuyeron a este trabajo.

## **BIOGRAFÍA**

Enzo Manuel Egidio Pettinelli Reyes, nace el 06 de noviembre del año 1978 en la ciudad de Concepción, Chile.

Cursa su enseñanza básica y media en el Colegio Alemán de Concepción. Posteriormente ingresa a la carrera de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Concepción donde se gradúa el año 2002 cursando en paralelo y hasta el año 2004, Magister de Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Mecánica.

Ingresa a trabajar como Ingeniero de Proyecto Mecánico a Celulosa Arauco y Constitución Planta Licancel a comienzos del año 2004. A fines de ese mismo año asume el cargo de Jefe de Planta Térmica trabajando en el área de Producción hasta el año 2010.

Comienza el año 2008 a realizar el curso de Pos-graduación Lato Sensu en Tecnología de Celulosa y Papel concluyendo los requisitos necesarios para este curso en Mayo 2010.

A comienzos del año 2010 y hasta la fecha actual se desempeña como Superintendente de la línea de licor de Celulosa Arauco y Constitución de Planta Valdivia.

## CONTENIDO

LISTADO DE ILUSTRACIONES .....	vii
LISTADO DE TABLAS .....	ix
RESUMO .....	x
ABSTRACT.....	xii
RESUMEN.....	xiv
1        Introducción.....	1
2        Revisión Bibliográfica .....	4
2.1    DESCRIPCIÓN GENERAL DE SISTEMAS DE GASES NO CONDENSABLES ASOCIADOS AL PROCESO KRAFT .....	4
2.1.1    Gases no condensables HCLV.....	5
2.1.2    Gases no condensables LCHV.....	5
2.1.3    Gases de Chip Bins.....	5
2.1.4    Gases de Stripper.....	6
2.2    SISTEMAS DE ABATIMIENTO PARA SISTEMAS DE GASES TRS EN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CELULOSA KRAFT .....	6
2.2.1    Lavado de Gases No Condensables.....	6
2.2.2    Quemado de Gases No Condensables.....	7
2.3    DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE UNA CALDERA RECUPERADORA DENTRO DEL PROCESO DE CELULOSA KRAFT .....	8
2.3.1    Funciones de una Caldera Recuperadora .....	9
2.3.2    Descripción del proceso de quemado de licor negro.....	11
2.3.3    Química del sodio y azufre en el hogar .....	13
2.3.4    Procesos del lecho de fundido.....	15
2.3.5    Características físicas del lecho de fundido .....	15
2.4    DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE ESTANQUES DISOLVEDORES.....	16
2.4.1    Química del estanque disolvedor.....	17
2.4.2    Fuentes de emisiones de TRS en estanques disolvedores.....	17
2.4.3    Emisiones de H <sub>2</sub> S a partir del licor verde y licor blanco débil.....	18
2.4.4    Emisiones de H <sub>2</sub> S a partir de la atomización del fundido con vapor.....	21
2.4.5    Emisiones de Metil Mercaptano.....	23
2.4.6    Lavado de gases de estanques disolvedores.....	25

2.4.7	<i>Reducción de emisiones de TRS en la atomización del fundido con vapor</i> .....	29
3	Materiales y Métodos .....	30
3.1	SISTEMA DE LAVADO DE GASES DE ESTANQUE DISOLVEDOR DE PLANTA LICANCEL .....	30
3.2	PROGRAMAS UTILIZADOS EN ANÁLISIS DE DATOS DE CALDERA RECUPERADORA DE PLANTA VALDIVIA .....	32
3.2.1	<i>Modelaje de Sistemas</i> .....	32
3.2.2	<i>Filtrado de datos</i> .....	33
3.2.3	<i>Selección de datos característicos de estado estacionario</i> .....	34
3.2.4	<i>Programa utilizado en la visualización y extracción de datos de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia</i> .....	34
3.3	ANÁLISIS DE EMISIONES DE TRS CALDERA RECUPERADORA PLANTA VALDIVIA .....	35
3.3.1	<i>Descripción de Caldera Recuperadora</i> .....	35
3.3.2	<i>Valores Históricos de Emisiones y Operación de Caldera Recuperadora</i> .....	39
3.3.3	<i>Variables analizadas en el Control de Emisiones de TRS</i> .....	40
3.3.3.1	<i>Análisis de Junio año 2010</i> .....	40
3.3.3.2	<i>Análisis totalidad año 2010</i> .....	42
4	Resultados de mediciones de TRS en estanque disolvedor de Planta Licancel ...	42
4.1.1	<i>Mediciones realizadas año 2006</i> .....	42
4.1.2	<i>Mediciones realizadas año 2008</i> .....	43
4.1.3	<i>Mediciones realizadas en Enero año 2009</i> .....	44
4.1.4	<i>Mediciones realizadas en Marzo año 2009</i> .....	45
4.1.5	<i>Mediciones realizadas en Abril año 2009</i> .....	48
4.1.6	<i>Mediciones realizadas en Mayo y Junio año 2009</i> .....	51
5	Resultados de Análisis de TRS de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia.....	53
5.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	53
5.1.1	<i>Tratamiento de Datos Junio 2010</i> .....	53
5.1.1.1	<i>Análisis de Datos</i> .....	56
5.1.1.2	<i>Filtrado de Datos</i> .....	56
5.1.1.3	<i>Correlación de Variables</i> .....	62
5.1.1.4	<i>Exclusión de Outliers</i> .....	63
5.1.1.5	<i>Selección de Variables Regresoras Totalidad del mes de Junio 2010</i> .....	68
5.1.1.6	<i>Selección de Variables Regresoras Fin mes de Junio 2010</i> .....	71
5.1.2	<i>Tratamiento de Datos Año 2010</i> .....	72
5.1.2.1	<i>Filtrado de Datos</i> .....	72

5.1.2.2	Correlación de Variables.....	74
5.1.2.3	Exclusión de Outliers .....	75
5.1.2.4	Selección de Variables Regresoras .....	75
5.1.3	<i>Variables Regresoras en la totalidad del mes de Junio 2010</i> .....	76
5.1.4	<i>Variables Regresoras fines de mes de Junio 2010</i> .....	80
5.1.5	<i>Variables Regresoras en la totalidad del año 2010</i> .....	81
5.2	MODELAMIENTO DE SISTEMA.....	83
5.2.1	<i>Modelamiento totalidad mes de Junio 2010</i> .....	83
5.2.2	<i>Modelamiento fines de mes de Junio 2010</i> .....	86
5.2.3	<i>Modelamiento totalidad año 2010</i> .....	88
6	Discusión.....	91
6.1	SISTEMA DISOLVEDOR PLANTA LICANCEL.....	91
6.2	CALDERA RECUPERADORA PLANTA VALDIVIA .....	92
7	Conclusiones.....	95
8	Sugerencias .....	98
8.1	SISTEMA DE DISOLVEDOR, PLANTA LICANCEL.....	98
8.2	CALDERA RECUPERADORA, PLANTA VALDIVIA .....	98
9	Referencias Bibliográficas .....	100
10	Anexos .....	102
10.1	CONDICIONES OPERATIVAS DE CALDERA RECUPERADORA DE PLANTA LICANCEL AÑO 2008.	102
10.2	CONDICIONES OPERATIVAS DE CALDERA RECUPERADORA DE PLANTA LICANCEL AÑO 2009.	103

## LISTADO DE ILUSTRACIONES

Figura 1 Representación esquemática de una caldera recuperadora .....	9
Figura 2 Esquema general del quemado de licor negro .....	15
Figura 3 Esquema de cama del hogar, lecho de carbono y fundido ( <i>ADAMS et al., 1997</i> )...	16
Figura 4 Concentración de H <sub>2</sub> S en gases en equilibrio con soluciones acuosas alcalinas con contenido de especies sulfuradas ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	20
Figura 5 Resultados de cálculos de equilibrio en chorros de vapor de fábrica en Springfield	22
Figura 6 Relación entre concentración de H <sub>2</sub> S en gases y concentración total de sulfuro en solución de lavado a diferentes pH's ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	27
Figura 7 Presión de vapor de metil mercaptano en equilibrio con soluciones alcalinas ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	28
Figura 8 Esquema sistema de lavado de gases estanque disolvedor de Planta Licancel.....	31
Figura 9 Caldera Recuperadora de Planta Valdivia.....	36
Figura 10 Sistema de Aires de Combustión .....	37
Figura 11 Sistema de distribución de licor.....	38
Figura 12 Quemador de Gases NCG y metanol.....	39
Figura 13 Producción diaria mes de junio 2010 .....	41
Figura 14 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor año 2008.....	44
Figura 15 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor enero 2009 .....	45
Figura 16 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor marzo 2009.....	46
Figura 17 Emisión de TRS estanque disolvedor abril 2009.....	49
Figura 18 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor mayo y junio 2009.....	52
Figura 19 Emisión de TRS en bruto [ppmv] .....	57
Figura 20 Calibración Medición de TRS.....	57
Figura 21 Emisión de TRS posterior a primer filtro de datos .....	58
Figura 22 Sólidos secos quemados y emisión de TRS .....	59
Figura 23 Emisión de TRS día 15/06/2010 .....	60
Figura 24 Emisión de TRS día 22-06-2010 .....	60
Figura 25 Emisión de TRS día 30-06-2010 .....	61
Figura 26 Emisión de TRS posterior a filtrado de datos .....	61
Figura 27 Histograma TRS posterior a filtrado de datos.....	62
Figura 28 Correlación de variables junio 2010 .....	63
Figura 29 Flujo de Aire Primario (exclusión de outliers) .....	65
Figura 30 Flujo Aire Secundario Inferior (exclusión de outliers).....	65
Figura 31 Flujo de Aire Terciario (exclusión de outliers).....	65

Figura 32 Temperatura Aire Terciario (exclusión de outliers) .....	66
Figura 33 Flujo de Gases DNCG a Caldera (exclusión de outliers).....	66
Figura 34 Porcentaje de Sólidos Quemados (exclusión de outliers).....	66
Figura 35 Flujo Gases NCG a Caldera (exclusión de outliers) .....	67
Figura 36 Sólidos Secos Quemados (exclusión de outliers).....	67
Figura 37 Emisión de TRS posterior a exclusión de outliers Junio 2010 .....	68
Figura 38 Correlación de variables para selección de regresoras .....	69
Figura 39 Correlación de variables último periodo de junio 2010 .....	71
Figura 40 Emisión de TRS y Licor Negro a Quemado periodo 2010 .....	74
Figura 41 Correlación de variables periodo 2010.....	75
Figura 42 Selección Variables Regresoras .....	77
Figura 43 Temperatura Gases Disolvedor .....	78
Figura 44 Lavador de Gases Estanque Disolvedor Planta Valdivia.....	79
Figura 45 Sistema Scrubber Estanque Disolvedor.....	79
Figura 46 Selección Variables Regresoras Fines de Junio 2010.....	80
Figura 47 Variables Candidatas a Regresoras Fines de Junio 2010 .....	81
Figura 48 Selección Variables Regresoras Periodo 2010 .....	82
Figura 49 Esquema de Reacciones del Hogar en Función de la Temperatura ( <i>ADAMS et al., 1997</i> ) .....	83
Figura 50 Modelo lineal (MLR) Junio 2010.....	84
Figura 51 Modelo RNA con regularización Bayesiana Junio 2010 .....	84
Figura 52 Modelo RNA Back Propagation Junio 2010 .....	85
Figura 53 Modelo RNA Back Propagation 2 capas Junio 2010 .....	85
Figura 54 Modelo lineal (MLR) Fines de Junio 2010 .....	86
Figura 55 Modelo RNA con regularización Bayesiana Fines de Junio 2010.....	87
Figura 56 Modelo RNA Back Propagation Fines de Junio 2010 .....	87
Figura 57 Modelo RNA Back Propagation 2 capas Fines de Junio 2010.....	88
Figura 58 Modelo lineal (MLR) periodo 2010 .....	88
Figura 59 Modelo RNA con regularización Bayesiana periodo 2010 .....	89
Figura 60 Modelo RNA Back Propagation periodo 2010 .....	89
Figura 61 Modelo RNA Back Propagation 2 capas periodo 2010.....	90

## LISTADO DE TABLAS

Tabla 1 Composición típica del licor verde y licor blanco débil ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> )...	18
Tabla 2 Constantes de equilibrio para reacciones a 100°C ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	19
Tabla 3 Concentraciones de gas seco en chorros de vapor ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	22
Tabla 4 Presiones parciales en chorros de vapor en fábrica de Springfield ( <i>FREDERICK et al., 1996</i> ).....	23
Tabla 6 Mediciones puntuales de TRS año 2006 .....	43
Tabla 5 Variables consideradas en análisis de Planta Valdivia .....	53
Tabla 7 Variables seleccionadas para exclusión de outliers Junio 2010 .....	64
Tabla 8 Candidatas a regresoras de totalidad de Junio 2010.....	70
Tabla 9 Candidatas a regresoras último periodo Junio 2010.....	72
Tabla 10 Candidatas a regresoras año 2010 .....	76

## RESUMO

PETTINELLI REYES, Enzo Manuel Egidio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2011. **Investigação das causas de altas emissões de TRS em caldeiras de recuperação**. Orientador: Marcelo Cardoso. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira e Helio Garcia Leite.

Este trabalho tem por objetivo analisar a influência das variáveis operacionais das caldeiras de recuperação nas emissões de gases que contêm enxofre reduzido (TRS). A pesquisa desenvolvida na Planta Licancel foi dedicada apenas às emissões dos tanques de lavagem. O sistema de redução dos compostos de TRS e de material particulado no tanque de dissolução consta de um lavador de gases utilizando licor branco franco, também utilizado como agente de dissolução no mesmo tanque. Os testes realizados durante 2008 e parte de 2009 mostraram que a presença de compostos de enxofre, terebintina, e/ou metano no licor branco fraco pode ser a fonte de compostos TRS nas emissões do tanque de dissolução. Os resultados sugerem que a maioria das emissões foram geradas no próprio lavador, a medida que o licor branco fraco é pulverizado através de bicos no equipamento, este é atomizado liberando compostos orgânicos voláteis através de emissões gasosas. Segundo as medições feitas, as altas emissões de TRS na chaminé do tanque de dissolução da Planta Licancel são claramente influenciados por um sistema de lavagem dos gases não-condensáveis concentrados na área dos digestores. Além disso, a pesquisa na Planta Valdivia concentra-se nas emissões de TRS, produto da combustão do licor negro, queima de gases não-condensáveis diluídos, concentrados, além da queima de petróleo e metanol, usados como combustíveis auxiliares. Para a pesquisa na Planta Valdivia foi usado como base, um programa computacional de análise multivariada desenvolvido em ambiente MATLAB, chamado Inferator, criado para modelagem e análise estatística de processos industriais com base em analisadores virtuais usados em aplicações de controle e otimização de processos. Isso permite que o programa em conjunto com o programa Microsoft Office Excel determinem possíveis correlações entre as variáveis e modelos matemáticos de emissões de TRS. De acordo com a análise desenvolvida ao longo do período de tempo do ano de 2010, pode-se ver algumas correlações envolvendo as temperaturas da fornalha, de entrada dos gases DNCG, do ar secundário, além da carga de óleo e pressão do oxigênio residual. No entanto, na

análise de curtos períodos de tempo em junho de 2010, você pode ver uma clara influência da queima do metanol e do fluxo de ar secundário nas emissões de TRS na caldeira de recuperação. Isto indica claramente que as condições transientes de operação da caldeira, dada a complexidade de funcionamento desta, pode influenciar de diferentes formas as emissões de TRS medidos na chaminé da caldeira de recuperação. Não é possível afirmar com precisão qual a variável influencia as emissões de TRS, uma vez que em muitas ocasiões existem variáveis que estão diretamente relacionados umas as outras.

## ABSTRACT

PETTINELLI REYES, Enzo Manuel Egidio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2011. **Investigation of causes of high TRS emissions in recovery boilers.** Adviser: Marcelo Cardoso. Co-Advisers: Rubens Chaves de Oliveira and Helio Garcia Leite.

This research aims to analyze the influence of operational variables in the recovery boiler emissions of gases containing reduced sulfur (TRS). The research in the Licancel mill has been done only for the dissolving tank vent stack emissions. The abatement system of TRS compounds and particulate consists in a scrubber with weak wash as the scrubbing medium, as well as the dissolving agent in the dissolving tank itself. The tests done during 2008 and part of 2009 shows that the presence of sulphur, turpentine and/or methanol compounds in the weak wash could be the source of TRS compounds in dissolving tank vent emissions. The results seem to suggest that most of the emissions were found to be generated in the scrubber itself, as the weak wash is sprayed through nozzles into the scrubber, it is atomised and releases low boiling point organic compounds to form gaseous emissions. According to measurements the high TRS dissolving tank stack emissions are clearly influenced by a concentrated non condensable gases scrubbing system from the digesters area. On other hand the research in the Valdivia mill focuses in the TRS emissions from the combustion of the black liquor, diluted non-condensable gases, concentrated gases, in addition to the methanol and fuel oil burning, used as auxiliary fuel. For this research in Valdivia mill is used as a basis for the analysis, a program developed in MATLAB environment, called Inferator and generated for modeling mathematical systems and statistical analysis, based on virtual analyzers used in control applications and process optimization. This allows the program together with Excel of Microsoft Office, to analyze possible correlations between variables and to generate mathematical models of TRS emissions into the atmosphere. According to the analysis over a long period of time, for the full year 2010, it can be seen some correlations with the furnace temperature, inlet DNCG gas in secondary air, fuel oil load burner pressure and residual oxygen, however on analysis of short periods of time, for all and part of june 2010, it can be seen a clear influence of the methanol burning and secondary air flow in TRS emissions of the recovery boiler. This clearly indicates that the transient conditions of the boiler

operation, given the complexity of it, can affect in different ways recovery boiler TRS emissions. It is not possible to exhaustively indicate which variable has a higher degree of influence if there are often variables that are directly related to each other.

## RESUMEN

PETTINELLI REYES, Enzo Manuel Egidio, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julio, 2011. **Investigación de causas de altas emisiones de TRS en calderas recuperadoras**. Orientador: Marcelo Cardoso. Coorientadores: Rubens Chaves de Oliveira y Helio Garcia Leite.

Esta investigación tiene por objetivo analizar la influencia de las variables operacionales de caldera recuperadora en las emisiones de gases que contienen azufre reducido (TRS). La investigación en Planta Licancel se aboca solo a emisiones de estanque disolvedor. El sistema de abatimiento de compuestos de TRS y material particulado de este estanque disolvedor consta de un lavador de gases con un medio lavador de licor blanco débil, también utilizado como agente disolvedor en el mismo estanque. Las pruebas realizadas durante el año 2008 y parte del año 2009 muestran que la presencia de compuestos de azufre, trementina y/o metanol en el licor blanco débil pueden ser la fuente de compuestos de TRS en las emisiones de estanque disolvedor. Los resultados parecen sugerir que la mayoría de las emisiones eran generadas en el lavador mismo, a medida que el licor blanco débil es rociado a través de boquillas en el lavador, es atomizado y libera compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición para formar emisiones gaseosas. De acuerdo a las mediciones realizadas las altas emisiones de TRS en chimenea de estanque disolvedor de Planta Licancel se ven claramente influenciadas por un sistema de lavado de gases no condensables concentrados provenientes del área de digestores. Por otra parte la investigación en Planta Valdivia, se centra en las emisiones de TRS producto de la combustión del licor negro, quemado de gases no condensables diluidos, concentrados, además del quemado de metanol y petróleo, utilizado como combustible auxiliar. Para la investigación en Planta Valdivia se utiliza como base para establecer el análisis un programa desarrollado en ambiente MATLAB, llamado Inferator, generado para modelajes de sistemas matemáticos y análisis estadísticos, basados en analizadores virtuales y utilizados en aplicaciones de control y optimización de procesos. Esto permite que en conjunto con el programa Excel de Microsoft Office sean analizadas posibles correlaciones entre variables y generar modelos matemáticos de las emisiones de TRS hacia la atmosfera. De acuerdo al análisis realizado en un período largo de tiempo, correspondiente a la totalidad del año 2010, se puede apreciar correlaciones con la temperatura del

hogar, temperatura de entrada de gases DNCG o aire secundario, presión de quemadores de carga de petróleo y oxígeno residual, sin embargo en análisis de cortos periodos de tiempo, correspondiente a totalidad y parte del mes de junio 2010, se puede apreciar una clara influencia del quemado de metanol y del flujo de aire secundario en las emisiones de TRS de caldera recuperadora. Esto indica claramente que las condiciones transientes de la operación de la caldera, dada la complejidad del funcionamiento de ésta, puede influir de diferentes formas en las emisiones de TRS medidas en la chimenea de caldera recuperadora. No es posible indicar tajantemente que variable influye en mayor grado en las emisiones si en muchas ocasiones existen variables que están directamente relacionadas entre ellas.

# 1 Introducción

Los olores provocados por las fábricas de celulosa kraft han sido un tema ambiental desde largo tiempo. El olor de las fábricas de celulosa kraft es causado predominantemente por compuestos de azufre reducido, o azufre total reducido (TRS en sus siglas en inglés), metil mercaptano,  $\text{CH}_3\text{SH}$  (MM en adelante), dimetil sulfuro,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  (DMS en adelante), dimetil disulfuro,  $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$  (DMDS en adelante) y sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ). MM, DMS y DMDS son los principales compuestos de azufre orgánico volátil y se forman en el proceso de pulpaje, mientras el sulfhídrico se forma en gran parte en el hogar de las calderas recuperadoras. Aun cuando se han alcanzado reducciones significativas de emisiones de TRS en la industria de celulosa y papel dadas las tecnologías actuales de abatimiento de olores, las sensibilidades subjetivas a muy bajas concentraciones aún causan problemas en las comunidades cercanas a las fábricas de celulosa kraft.

La formación de TRS en la industria de celulosa kraft ha sido estudiada desde la década de 1950. Muchos de los esfuerzos han sido dedicados a la cuantificación y a la cinética de la formación de los compuestos orgánicos azufrados.

Durante el pulpaje kraft y dadas las fuertes características nucleofílicas, los iones  $\text{HS}^-$  reaccionan con los grupos metoxílicos de la lignina formando MM y DMS (*SILVA et al., 2002*).

DMDS no se forma en el proceso de pulpaje, sino más bien por la oxidación de MM cuando el licor negro entra en contacto con aire. El sulfhídrico no se forma en las condiciones de pH normales del proceso de pulpaje, sino más bien en el proceso aguas abajo donde el pH se reduce bajo 10 por la disociación de sulfuro de sodio. Otra fuente significativa de formación de  $\text{H}_2\text{S}$  corresponde al quemado de lodos de cal, pirolisis del licor negro y al proceso de disolución del fundido.

Existen dos enfoques para abatir los olores que son actualmente implementados en las fábricas de celulosa kraft. Oxidación térmica y absorción utilizando tecnologías de lavadores (scrubbers). La oxidación térmica de TRS se alcanza en dos pasos. Colectando los gases no condensables y eliminando los compuestos olorosos de los gases no condensables (NCG) a través de la combustión en hornos de cal, calderas de poder, calderas recuperadores o

incineradores especiales para convertirlos en compuestos sin olor. La absorción se encuentra principalmente implementada para destruir el H<sub>2</sub>S y MM en los gases NCG diluidos a través de lavado utilizando torres de pulverización o columnas con rellenos.

El sistema lavado de gases de estanque disolvedor de Planta Licancel consta de un lavador de gases con empaques de tipo Tellerette, un separador de gotas un ventilador de tiro inducido y una bomba de recirculación del medio lavador. El medio lavador corresponde a licor blanco o agua que es atomizado por cuatro duchas dispuestas en forma ordenada a una misma altura. Cada ducha contiene una serie de boquillas que atomizan por medio de una bomba de recirculación el licor blanco débil o agua.

La normativa chilena a través del decreto supremo N°167 de 1999 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República de Chile indica en su artículo tercero que la norma de emisión de gases TRS, asociada a estanques disolvedores de calderas recuperadoras, se considerará sobrepasada cuando el percentil 95 de los valores registrados durante un período anual sea mayor a 16,8 mg H<sub>2</sub>S/Kgss. Exige además la realización de al menos una medición anual de emisiones de TRS en estanques disolvedores. Por otra parte esta misma normativa indica en su artículo tercero que la norma de emisión de gases TRS, asociada al quemado de licor negro, se considerará sobrepasada cuando el percentil 98 de los promedios de 24 horas registrados durante un período anual con un sistema de medición continua sea mayor a 5 ppmv, medición en base seca y corregida a 8% de oxígeno.

De esta forma la emisión de compuestos de azufre reducidos no solo implica un concepto ambiental y social sino también considera aspectos legales.

Esta investigación tiene por objetivo analizar la influencia de las variables operacionales de caldera recuperadora en las emisiones de gases que contienen azufre reducido (TRS), buscando establecer la fuente de estos compuestos en el proceso de estanque disolvedor asociado a Caldera Recuperadora de Planta Licancel y del proceso de quemado de licor negro asociado a Caldera Recuperadora de Planta Valdivia. El proceso de estanque disolvedor de Planta Licancel es analizado en función del diseño del lavador de gases, medio lavador y otros procesos influyentes en las emisiones de éste con el fin de establecer y controlar las

fuentes de altas emisiones obtenidas durante los años 2008 - 2010. El proceso de quemado de licor negro de Planta Valdivia es analizado considerando la mayor parte de las variable medidas en línea en conjunto con algunas variables medidas en laboratorio, buscando establecer correlaciones entre estas distintas variables de control y monitoreo con respecto a las emisiones de TRS hacia la atmósfera permitiendo de esta forma un mejor control operativo durante el proceso de quemado de licor negro.

## 2 Revisión Bibliográfica

### 2.1 Descripción general de sistemas de gases no condensables asociados al proceso Kraft

El principal objetivo de los varios pasos del proceso de recuperación Kraft es minimizar con la mayor eficiencia posible, las pérdidas y consecuente make up de químicos utilizados en la preparación del licor de cocción (comúnmente llamado licor blanco). Los químicos son hidróxido de sodio, azufre, sulfuro de sodio y cal (óxido de calcio). Las Plantas de Celulosa Kraft modernas son capaces de recuperar y reutilizar aproximadamente entre un 95-97% de estos químicos. El sodio y azufre perdidos en las variadas operaciones dentro del proceso Kraft tradicionalmente han sido reemplazados por sulfato de sodio e hidróxido de sodio. Actualmente, con la reducción en la producción de soda debido a la reducción en el uso de cloro en el proceso de blanqueo, otras fuentes de sodio como por ejemplo ceniza de soda (carbonato de sodio) también han sido utilizadas. Las operaciones del proceso Kraft están sujetas a estrictos estándares de emisiones atmosféricas. Esto ha conllevado al desenvolvimiento de sistemas colectores e incineradores de NCG más seguros y eficientes (*GREEN y HOUGH, 1992*) Causas comunes de emisiones de TRS en proceso de producción de Celulosa Kraft

Los gases no condensables pueden ser divididos en cuatro categorías, dependiendo de su composición. Estos son gases de alta concentración y bajo volumen (HCLV en adelante), baja concentración y alto volumen (LCHV en adelante), gases de chip bins de digestores continuos y gases de stripper. En los gases HCLV, los gases de TRS se encuentran en torno al 10% del volumen (*GREEN y HOUGH, 1992*). El mayor componente de estos gases es aire cuyo contenido de oxígeno ha disminuido sobre un 50%. Por otro lado los gases LCHV contienen principalmente aire con un contenido de TRS normalmente menor a 0.1%. Estos gases provienen de lavadores de pulpa, almacenamiento de licores, estanques de

sello y sistemas de oxidación de licor negro. Normalmente los gases generados por el proceso de separación en stripper se consideran y queman como una corriente independiente. Esta corriente se compone típicamente de 50% de vapor de agua y 50% de metanol con pequeñas cantidades de otros compuestos como TRS, etanol y trementina (*GREEN y HOUGH, 1992*).

### **2.1.1 Gases no condensables HCLV**

Esta categoría de gases provienen normalmente de dos tipos de fuentes, una continua y otra fuente batch. Las fuentes continuas corresponden a digestores continuos, sistemas de recuperación de trementina, evaporadores de múltiple efecto y estanques de condensado sucio. Las fuentes batch normalmente corresponden a condensadores utilizados en digestores batch. Los gases de esta categoría normalmente se encuentran fuera del límite explosivo, sin embargo es necesario evitar el ingreso de aire a los sistemas por existir la posibilidad que se tornen explosivos. Es por este motivo que se utilizan eyectores de vapor para desplazar los gases y mantener las condiciones de presión y velocidades en un rango seguro.

### **2.1.2 Gases no condensables LCHV**

Esta categoría de gases provienen normalmente de lavadores de pulpa, estanques de sello, knotters, estanques de almacenamiento de licores, estanques de almacenamiento de pulpa, apagadores de cal, filtros de lodo, caustizadores y oxidadores de licor negro. Los gases de esta categoría normalmente se encuentran fuera del límite de explosividad debido a las bajas concentraciones de TRS. Son usualmente mezclados con aire para su dilución, son transportados en líneas comunes y desplazados a través de ventiladores o eyectores.

### **2.1.3 Gases de Chip Bins**

Los gases de chip bins de digestores continuos son en realidad gases LCHV, sin embargo debido a su alto contenido de trementina deben ser tratados antes de ser transportados o adicionados a sistemas de LCHV. Un tratamiento adecuado incluye enfriamiento, condensación y lavado para remover la mayor cantidad de trementina posible.

#### **2.1.4 Gases de Stripper**

Los gases provenientes del tratamiento de condensado sucio en strippers se encuentran categorizados de acuerdo al diseño y operación del sistema stripper. El stripper de aire para TRS debe ser diseñado de forma de asegurar que la cantidad de aire utilizada para el tratamiento es suficiente para que los gases TRS se mantengan bajo el límite de explosividad. Si este es el caso, es posible tratar estos gases como gases LCHV. El gas predominante en stripper con vapor para TRS es TRS con muy poco o nada de oxígeno. Si este es el caso estos gases pueden ser tratados como gases LCHV. En el caso del tratamiento con vapor para metanol, la corriente de salida corresponde a una mezcla de 50% de agua y 50% de metanol (*GREEN, HOUGH, 1992*). Normalmente debido al alto contenido de agua y temperatura se tratan y transportan independiente como gases HCLV.

## **2.2 *Sistemas de abatimiento para sistemas de gases TRS en proceso de producción de Celulosa Kraft***

### **2.2.1 Lavado de Gases No Condensables**

Algunas Plantas han encontrado ventajas en el lavado de TRS de los gases no condensables antes de ser quemados. El lavado de estos gases puede ser necesario para reducir las emisiones de SO<sub>2</sub> si los gases son quemados en una caldera o incinerador. En Plantas donde los gases son quemados en Hornos de Cal, el SO<sub>2</sub> puede contribuir en la formación de anillos. El lavado de los gases puede aliviar este problema.

El lavado de los gases se realiza normalmente utilizando columnas con empaques, utilizando además una solución con soda o licor blanco. Los gases azufrados polares,  $H_2S$  y  $CH_3SH$  (MM) son removidos de los gases no condensables a través de reacciones químicas, mientras los gases apolares  $CH_3SCH_3$  (DMS) y  $CH_3SSCH_3$  (DMDS) son removidos por absorción física. Si se utiliza licor blanco caliente para el lavado se favorece la absorción de  $H_2S$  y  $CH_3SH$ . Sin embargo esto calienta los gases no condensables, que deben ser enviados posteriormente a un enfriador para disminuir su volumen y reducir la condensación en las líneas. Si se utiliza licor blanco enfriado, se favorece la absorción de  $CH_3SCH_3$  y  $CH_3SSCH_3$ , sin embargo los intercambiadores utilizados para enfriar el licor blanco se encuentran sujetos a gran cantidad de incrustaciones. Se han reportado eficiencias de remoción de TRS que van desde 40% hasta 99%, sin embargo un valor típico corresponde a 70%. (GREEN y HOUGH, 1992). Estas eficiencias se ven influenciadas por el medio lavador y por la corriente de gases no condensables tratados.

### **2.2.2 Quemado de Gases No Condensables**

Para lograr que los gases no condensables sean destruidos de buena manera, se deben cumplir tres condiciones. Estas corresponden a temperatura mayor a  $760^{\circ}C$ , tiempo de residencia mayor a 0,5 segundos y exceso de oxígeno en el rango de 3-4%. Normalmente en las Plantas de Celulosa estas condiciones pueden ser cumplidas en tres áreas, Horno de Cal, Caldera de Poder y Caldera Recuperadora.

El Horno de Cal ha sido tradicionalmente la fuente preferida para el quemado de gases. Tiene la ventaja que el dióxido de azufre formado es absorbido en el lodo de cal y retorna al ciclo de licor. Trabajos en Finlandia (GREEN y HOUGH, 1992) muestran que existe una capacidad limitada del lodo de cal para absorber  $SO_2$ . Si la carga de  $SO_2$  es lo suficientemente alta, como al quemar petróleo y gases no condensables al mismo tiempo, es muy probable que exista una fuga de  $SO_2$  desde el Horno. Esto se torna mas relevante si no existe un lavador de gases a la salida del Horno sino precipitadores electrostáticos para el tratamiento de material particulado. Por otro lado la destrucción de TRS depende del exceso de oxígeno, por lo que un Horno de Cal sobrecargado no es un buen destructor de estos gases. En

algunos casos se ha reportado un incremento en la formación de anillos debido al quemado de gases no condensables, lo que supone una desventaja en la destrucción de estos gases en Hornos de Cal.

Calderas de Poder se han vuelto mas populares en el quemado de gases no condensables. Sin embargo el quemado de estos gases en una Caldera aumenta los niveles de  $\text{SO}_2$ , generando otro problema ambiental. Por otra parte si la salida de gases de la Caldera se encuentra a una temperatura bajo  $160^\circ\text{C}$  puede ocurrir precipitación ácida y causar una corrosión severa. Estudios (*GREEN y HOUGH, 1992*) han demostrado que cantidades considerables de  $\text{SO}_2$  son absorbidos por las cenizas del carbón o corteza si alguno de estos combustibles es utilizado. Esto reduce la cantidad de  $\text{SO}_2$  emitido por la quema de gases no condensables.

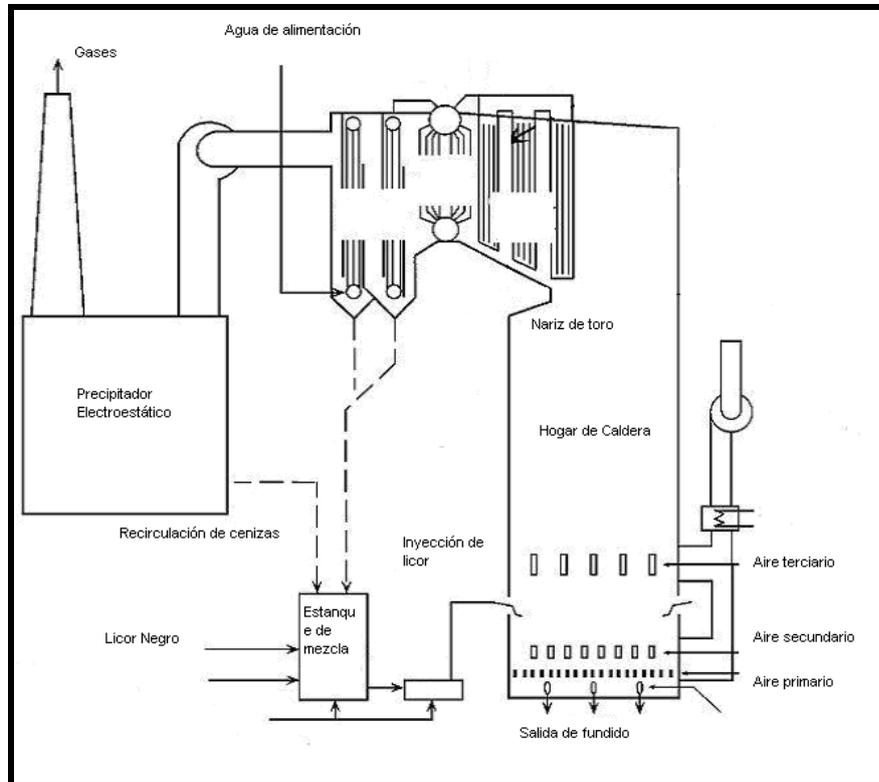
En teoría la Caldera Recuperadora es el mejor lugar para la destrucción de los gases no condensables, ya que los gases de azufre son destruidos y recuperados como  $\text{Na}_2\text{S}$  en el fundido. En la práctica, sin embargo, las Calderas Recuperadoras no son la fuente recomendada para el quemado de estos gases. Esto se debe principalmente a la importancia de la Caldera Recuperadora en el ciclo de recuperación, el potencial de ingreso de agua durante la operación que puede causar explosiones catastróficas o el potencial de explosión por acumulaciones de gases durante detenciones.

Existe también una cuarta opción para la destrucción de los gases no condensables que corresponde a incineradores. Usualmente estos equipos son equipos de apoyo en caso de falla de la fuente principal para el quemado de gases. La principal desventaja es el costo de la inversión y el costo de operación.

### ***2.3 Descripción general del proceso de una Caldera Recuperadora dentro del Proceso de Celulosa Kraft***

El funcionamiento de una caldera recuperadora es complejo. Esta complejidad se debe a una doble función de reactor químico y generador de vapor. Varios procesos fisicoquímicos acontecen de forma simultánea dentro de la caldera. Figura 1 muestra una representación esquemática de una caldera recuperadora.

A continuación se presenta una descripción general de caldera recuperadora y los procesos asociados al hogar.



**Figura 1 Representación esquemática de una caldera recuperadora**

La recuperación del licor negro tiene otras ventajas. El licor negro concentrado puede, cuando es quemado, producir energía para la generación de vapor y electricidad. En las Plantas más modernas, esta energía es suficiente para cubrir la totalidad del consumo interno (VAKKILAINEN, 2005).

### **2.3.1 Funciones de una Caldera Recuperadora**

El licor negro es el sub-producto del proceso de pulpage químico. Contiene prácticamente todos los químicos inorgánicos de la cocción así como también lignina y otras materias orgánicas separadas de la madera durante la cocción en digestores. La concentración inicial del licor negro débil normalmente se encuentra en torno a 15% de sólidos secos en agua. Se concentra para llevarlo a condiciones de quemado entre 65 – 85% de sólidos secos en una planta evaporadora y

concentradores. Posteriormente es quemado en grandes unidades llamadas calderas recuperadoras de licor negro. Las dos funciones principales de las calderas recuperadoras son recuperar los químicos inorgánicos de cocción usados en el proceso de pulpaje y hacer uso de la energía química de la porción orgánica del licor para generación de vapor utilizado en el proceso, sin embargo el proceso de caldera recuperadora tiene muchos procesos unitarios como:

- Combustión del material orgánico en el licor negro para la generación de vapor.
- Reducción de los compuestos de azufre inorgánico a sulfuro de sodio.
- Producción de un flujo de fundido inorgánico de principalmente carbonato de sodio y sulfuro de sodio y la disolución del flujo en licor débil para producir licor verde.
- Recuperación del polvo inorgánico de los gases para ahorro de químicos.
- Producción de humos de sodio para capturar los residuos de combustión de compuestos de azufre liberado (VAKKILAINEN, 2005).

El material orgánico e inorgánico en el licor negro se mezcla. La combustión en el hogar convierte el material orgánico en productos gaseosos en una serie de procesos que involucra secado, devolatilización (o pirolisis), gasificación, y finalmente combustión homogénea en el volumen del hogar. A medida que el carbono en el hogar se gasifica, los compuestos inorgánicos en el lecho se liberan y forman una mezcla de sal llamado fundido que fluye hacia el fondo del lecho y es retirado del hogar a través de canales de fundido. El flujo de fundido que deja el hogar es atomizado por chorros de vapor y en algunos casos también licor verde, a medida que cae en un estanque disolvedor, donde se disuelve en licor blanco o verde débil del proceso de lavado de lodos del área de caustificación. Esto produce licor verde bruto que retorna al proceso de caustificación para su clarificación y caustificación.

Los procesos que ocurren en calderas se dividen en diversos subprocesos. Las principales categorías son sistema de aire, sistema de gases, sistema de licor negro y sistema de agua y vapor. El sistema de cenizas se hace cargo de los precipitadores y cenizas de las superficies convectivas. Las calderas recuperadoras

tienen procesos que típicamente no existen en otros tipos de calderas. El sistema de licor verde trata el fundido y los sistemas de venteos de gases tratan vahos húmedos del sistema de licor verde. Al partir y detener las calderas recuperadoras requieren el uso de combustible auxiliar, que usualmente es petróleo o gas. El proceso Kraft genera además gases con mal olor. Estos gases son clasificados como gases no condensables concentrados y diluidos y son usualmente quemados en la caldera recuperadora (VAKKILAINEN, 2005).

### **2.3.2 Descripción del proceso de quemado de licor negro**

El licor negro está compuesto de una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos. La cantidad y composición del licor negro depende de la especie de madera, método de cocción y proceso de pulpaje. La materia orgánica del licor negro se combustiona en el hogar de caldera recuperadora, mientras parte de la materia inorgánica se recupera como fundido. El licor negro tiene uno de los poderes caloríficos superiores más bajos de los combustibles industriales. Esto es debido a la gran porción de inorgánicos en su composición. El alto contenido de agua, bajo poder calorífico y alto contenido de cenizas dificultan la combustión del licor negro.

Esta combustión ocurre ya sea como gotas atomizadas al hogar a través de boquillas de licor o en el lecho del hogar de la caldera (VAKKILAINEN, 2005). El quemado de licor negro tiene lugar en un hogar de paredes con tubos de agua. El hogar es rectangular en su sección transversal y se extiende desde el piso hasta la nariz de toro. Las paredes del hogar son de tubos que son parte del sistema de generación de vapor. Las secciones de intercambio de calor incluye sobrecalentador, banco generador y economizador. En algunas unidades se incluyen tubos de pantalla de agua antes del sobrecalentador. El aire y el licor son introducidos a la Caldera de forma separada. Normalmente se tienen tres niveles de aire, referidos como aire primario, aire secundario y aire terciario. El aire primario y secundario se introduce bajo los quemadores de licor y entregan el aire de combustión necesario para el lecho y el bajo hogar. La cantidad es normalmente algo menor que la cantidad estequiométrica para la combustión completa del licor negro. El aire terciario es ingresado sobre los quemadores de licor negro y se utiliza para completar el proceso de combustión.

Los sistemas de inyección de aire y geometrías varían dependiendo del fabricante. El licor negro es atomizado en el hogar a través de una serie de quemadores de licor. En contraste con el quemado de la mayor parte de los combustibles líquidos, el licor no se introduce en un estado de atomización fino. Se utiliza normalmente una atomización gruesa de tal forma que el licor se queme ya sea en el lecho o como gotas en suspensión. Esto se realiza para evitar el arrastre de licor y fundido realizado por los gases, lo que puede rápidamente ensuciar y obstruir el sobrecalentador o banco generador. De forma macroscópica, el quemado de licor negro puede ser realizado de tres maneras distintas, quemado durante el vuelo, quemado en el lecho y quemado en las paredes. El quemado involucra reacciones químicas entre el oxígeno del aire y el licor negro, de tal manera que la ubicación del quemado es altamente dependiente de la inyección de aire y el atomizado del licor.

Todo el proceso que envuelve el quemado de licor negro puede tener lugar como quemado de las gotas en vuelo. El proceso estaría gobernado por el tamaño de la gota, patrones del flujo de gases, temperatura y concentración de oxígeno. Cualquier gas combustible producido en el lecho y en las paredes, así como también el liberado por las gotas en vuelo en las zonas de deficiencia de oxígeno, deben quemarse por una mezcla turbulenta con aire en el volumen del hogar. El arrastre es la principal desventaja del quemado de las gotas en vuelo. El quemado del licor en el lecho tiene dos roles, por un lado combustionar o al menos gasificar el material orgánico que no ha sido quemado en vuelo o en las paredes y por otro lado proveer las condiciones para la reducción del fundido, licuefacción y drenado. La combustión y gasificación del material en el lecho requiere contacto con oxígeno del aire o con el dióxido de carbono o con vapor de agua. Debido a que el lecho es relativamente impenetrable para los gases y debido que no hay aire bajo él, el quemado del licor negro en el lecho tiende a estar limitado en la transferencia de masa solo a su superficie. Altas velocidades relativas entre los gases y el lecho incrementan la tasa de transferencia de masa. Si las velocidades de los gases sobre la superficie del lecho son demasiado altas. El material del lecho puede provocar arrastre con los gases de combustión. Las tasas de quemado dependen también de las concentraciones de oxígeno en la región justo sobre el lecho.

Los procesos del lecho son altamente dependientes de la temperatura de la superficie. Licor húmedo que alcance al lecho puede provocar un fuerte enfriamiento local, con resultados de pérdida de combustión y consecuente blackout. El lecho también juega un rol de mantener altas eficiencias de reducción actuando como un escudo protegiendo el fundido reducido de la reoxidación y como reserva de carbono para la reacción de reducción. El licor negro también puede ser atomizado en las paredes para secar y parcialmente quemar antes de caer pesadamente sobre el lecho. Esta forma de quemado ha sido utilizada en Calderas Recuperadores por largos años, sin embargo actualmente se considera obsoleto. El secado en las paredes es útil para licores que son difíciles de secar y quemar, dado que permite mayor tiempo de residencia que el secado en vuelo. La división entre las distintas maneras de quemar el licor negro, uno de los factores críticos en el control y la optimización de la operación de calderas recuperadoras, se logra a través de la manipulación de la atomización del licor y de los patrones de inyección de aire. Las restricciones en el quemado en el hogar incluyen ensuciamiento de las superficies de intercambio de calor, ensuciamiento de rutas de gases, restricciones en las emisiones de TRS,  $\text{SO}_2$ , opacidad de la chimenea, estabilidad del lecho, corrosión y límites de materiales y límites por el lado agua de la Caldera.

Las restricciones por emisiones aéreas normalmente caen en tres categorías, compuestos de azufre reducido normalmente llamados TRS, dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y concentración de material particulado u opacidad. Han comenzado además a formularse algunas regulaciones para  $\text{NO}_x$  y otros gases. El control de las emisiones de TRS requiere una combustión completa de todos los combustibles en el hogar. Esto fuerza la operación con exceso de aire suficiente y también requiere una mezcla efectiva entre el aire de combustión y los gases del hogar. El dióxido de azufre es controlado atando el azufre con el sodio. Altas temperaturas en el bajo hogar favorecen menores emisiones de  $\text{SO}_2$ .

### **2.3.3 Química del sodio y azufre en el hogar**

En un proceso de caldera recuperadora ideal, todos los compuestos de sodio y azufre son transformados a sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y son contenidos en el fundido que sale del fondo del hogar. En una

caldera recuperadora real, sin embargo el proceso es algo más complejo. Las tasas de flujo de sodio y azufre varían de gran manera de una caldera a otra, o incluso en la misma caldera, dependiendo de la estrategia de operación. En primer lugar el azufre se presenta en el fundido como sulfuro y sulfato. La reducción o razón molar de  $\text{Na}_2\text{S}$  / (S Total) en el fundido de calderas recuperadoras actuales se encuentra típicamente en el rango de 90 – 95% (ADAMS *et al.*, 1997). Una parte sustancial del azufre y sodio es llevada por los gases de combustión, principalmente en la forma de polvo de sulfato de sodio y gases azufrados. La mayor parte del polvo de sodio y azufre de los gases, cae hacia tolvas de polvo o es capturado por precipitadores electroestáticos. Este polvo es nuevamente alimentado mezclándolo con el licor negro virgen que alimenta la caldera.

Una pequeña porción de ambos, sodio y azufre salen del proceso como emisiones gaseosas. Los componentes principales de estas emisiones son  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , gases de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y sulfuros totales reducidos como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y metil mercaptanos ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ). La formación del sulfuro de hidrogeno  $\text{H}_2\text{S}$  se considera el camino a la formación de emisiones de azufre. Se ha encontrado que durante la pirolisis en torno a 22% de todo el azufre en el licor negro ya ha sido liberado (VAKKILAINEN, 2005). Las emisiones dependen de gran manera de las condiciones de operación de las calderas y la eficiencia de los sistemas de limpieza de gases. En general La combustión en el hogar de la caldera recuperadora necesita ser controlado con cuidado. Altos niveles de azufre en el licor negro requiere condiciones de procesos óptimas para evitar la producción de dióxido de azufre y reducir las emisiones de gases de azufre reducidos. En adición a la combustión ambientalmente limpia, la reducción del azufre inorgánico debe ser alcanzada en el lecho (VAKKILAINEN, 2005).

El fundido de una caldera recuperadora consiste aproximadamente en dos tercios de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y un tercio de  $\text{Na}_2\text{S}$  con una pequeña cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y otros compuestos de sodio/azufre y carbono no quemado. Es el  $\text{Na}_2\text{S}$  usado en el proceso de pulpaje kraft que adiciona complejidad al proceso de recuperación. La producción de  $\text{Na}_2\text{S}$  en el hogar en vez de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u otros compuestos de sodio/azufre parcialmente oxidados, requieren un agente reductor y una disposición física que limita el contacto del fundido con el aire. Al mismo tiempo la porción orgánica del licor negro puede solo ser totalmente consumida y convertida en energía útil por una

intensa mezcla y combustión con aire (más precisamente oxígeno). Diseños de calderas recuperadoras modernas alcanzan estos dos objetivos a un gran nivel.

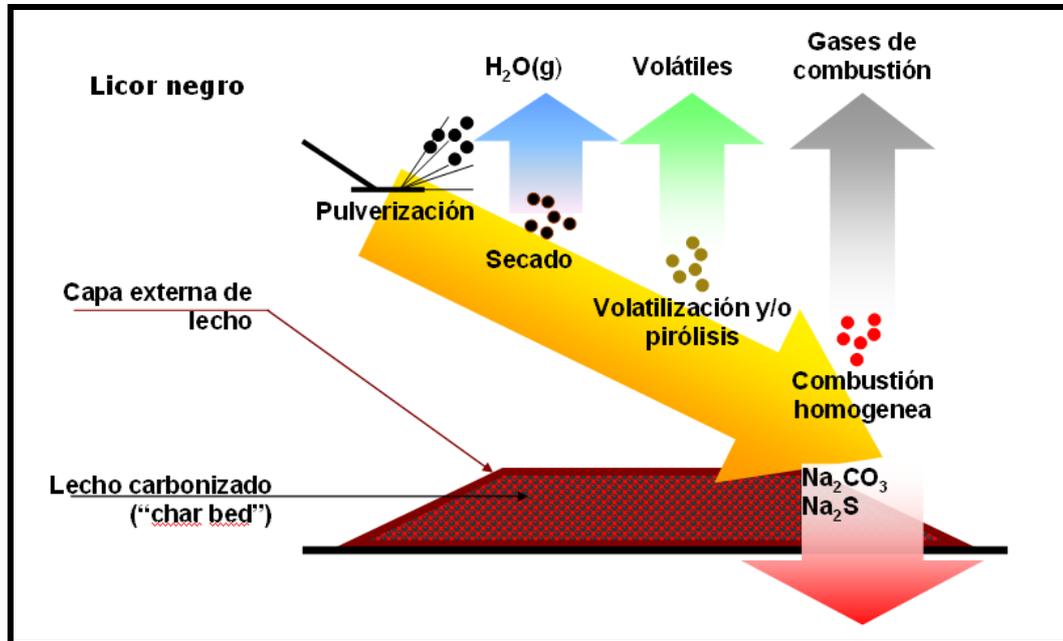


Figura 2 Esquema general del quemado de licor negro

### 2.3.4 Procesos del lecho de fundido

Las calderas recuperadoras operan con lechos de fundido en el fondo de sus hogares. Los lechos de fundido consisten en carbono, sólidos del licor negro parcialmente pirolizados y fundido. Típicamente cubren el área completa del piso. Idealmente, todos los compuestos químicos inorgánicos del pulpaje alcanzan el lecho, independiente del quemado del lecho en un estado de fundido reducido que fluye por canales sin ser reoxidado. Al mismo tiempo, todo el carbono del lecho es quemado a  $CO$  y  $CO_2$  o reacciona para formar  $Na_2CO_3$  y el azufre es convertido a  $Na_2S$ . El rol del lecho es proveer un ambiente para que estas reacciones ocurran. Provee una superficie de contacto de carbono/aire y provee una atmósfera reductora para proteger que el sulfuro del fundido sea reoxidado a sulfato.

### 2.3.5 Características físicas del lecho de fundido

En la mayoría de las calderas recuperadoras, el lecho consiste de una capa activa y caliente en la superficie soportada por una cama mas fría e inactiva. La temperatura de la capa activa decrece a medida que aumenta la distancia hacia la cama desde 1000 – 1200°C en la superficie, al punto que el fundido está en estado sólido a aproximadamente 760°C. El carbono sólido en la capa activa provee estructura aún cuando la masa del lecho está predominantemente en estado fundido. Bajo esta capa activa se encuentra un centro más denso y químicamente inactivo que está bajo el punto de fusión inorgánico. Tiene la conductividad térmica de un buen aislante. Las características físicas de la capa activa en el lecho son las mismas en todas las calderas recuperadoras. Sin embargo las características de la cama inactiva difieren con el tipo de caldera y estas diferencias impactan en el flujo de fundido desde el lecho hacia las canales. En Figura 3 se muestra esquemáticamente la cama de hogar de una caldera recuperadora (ADAMS *et al.*, 1997).

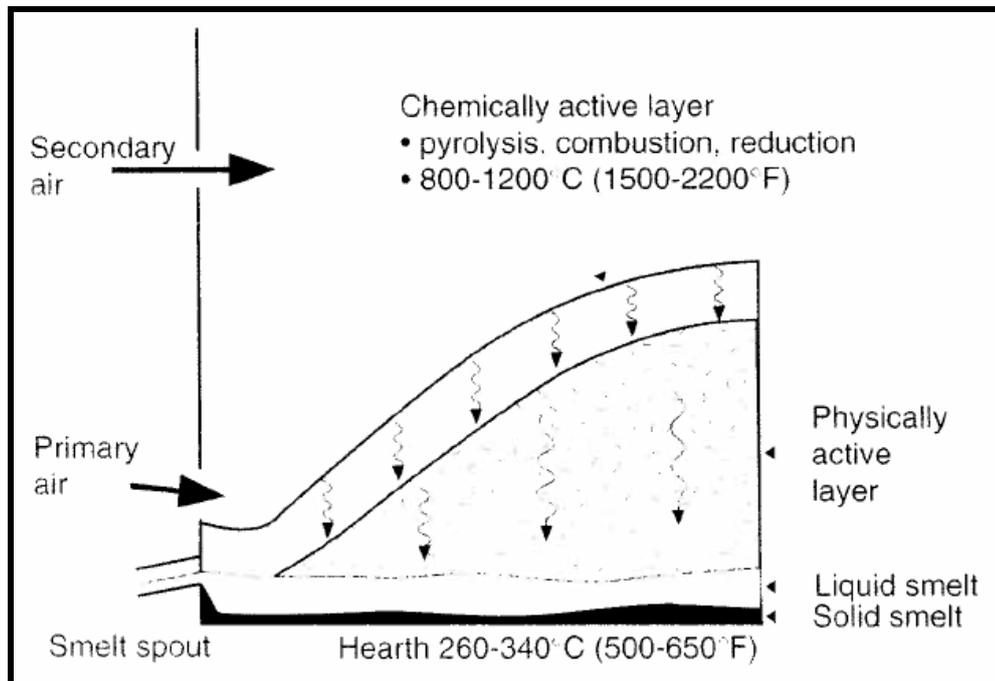


Figura 3 Esquema de cama del hogar, lecho de carbono y fundido (ADAMS *et al.*, 1997)

## 2.4 Descripción del proceso de estanques disolvedores

Emisiones de sulfuros totales reducidos (TRS) de chimeneas de estanques disolvedores comúnmente exceden los límites permitidos. El método convencional para controlar las emisiones de TRS es a través de lavadores de gases. Sin embargo los niveles de TRS también pueden ser controlados reduciendo las emisiones desde la fuente. El primer paso para implementar una estrategia de control es identificar las fuentes de las emisiones.

#### **2.4.1 Química del estanque disolvedor**

El fundido de la caldera recuperadora que cae en el estanque disolvedor contiene principalmente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{S}$ . Las gotas de fundido son disueltas en licor blanco o verde débil para producir licor verde. Para evitar explosiones de estanque disolvedor durante el proceso de disolución, chorros de vapor son utilizados para romper el flujo de fundido que sale de la caldera antes que alcance el licor blanco débil para disolución. La atomización con vapor rompe el fundido en finas gotas. Existe una gran cantidad de gases y particulado que son generados de la atomización y del proceso de disolución, y estos son liberados a través del estanque disolvedor. El estanque disolvedor de Planta Licancel tiene un lavador de gases que utiliza licor blanco débil como medio de lavado para remover la mayoría de las emisiones de TRS y particulado de los gases antes que sean liberados a la atmósfera. Existe también la posibilidad de utilización de agua como medio lavador.

#### **2.4.2 Fuentes de emisiones de TRS en estanques disolvedores**

Las principales fuentes normales de emisiones de TRS en chimeneas de estanques disolvedores se pueden dividir en:

- 1.- Emisiones de  $\text{H}_2\text{S}$  a partir del licor verde y licor blanco débil.
- 2.- Emisiones de  $\text{H}_2\text{S}$  a partir de la atomización del fundido con vapor.
- 3.- Emisiones de metil mercaptanos.

A continuación se procede a detallar cada una de estas fuentes de emisiones.

### 2.4.3 Emisiones de H<sub>2</sub>S a partir del licor verde y licor blanco débil

Las gotas de fundido que caen hacia el estanque disolvedor contienen principalmente Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>S. Estas gotas son disueltas en licor blanco débil para producir licor verde bruto. Ambos licor verde y licor blanco débil consisten ampliamente de sales de sodio, que incluyen sulfhidrato de sodio, NaHS (Na<sub>2</sub>S hidrolizado), en agua. Tabla 1 muestra composiciones típicas del licor verde (green liquor) y licor blanco débil (weak wash liquor) (FREDERICK et al., 1996)

Tabla 1 Composición típica del licor verde y licor blanco débil (FREDERICK et al., 1996)

	Green liquor, g Na <sub>2</sub> O/L	Weak wash liquor, g Na <sub>2</sub> O/L
NaHS	31.2	6.2
NaOH	14.6	14.6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	74.2	74.2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.3	0.7
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3	0.7
NaCl	4.8	1.0

En solución, NaHS se encuentra en equilibrio con Na<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>S, de acuerdo a las siguientes ecuaciones.



Las constantes de equilibrio para las reacciones anteriores a 100°C se dan en Tabla 2. (FREDERICK et al., 1996).

**Tabla 2 Constantes de equilibrio para reacciones a 100°C (FREDERICK et al., 1996)**

Equation	log K
1	-1.43
2	-6.63
3	-11.78

\*Source: Danko (2)

En licor verde o licor blanco débil, las especies sulfuradas serán principalmente  $S^{2-}$  y  $HS^-$ . Sin embargo estas soluciones tienen una concentración finita de  $H_2S(aq)$  y de acuerdo con la primera ecuación, una pequeña pero finita presión de vapor de  $H_2S$  en equilibrio. De esta forma, pueden contribuir a emisiones de TRS.

Las presiones parciales de equilibrio de  $H_2S$  sobre el licor verde y licor blanco débil, fueron estimadas considerando equilibrios de ecuaciones anteriores, ecuaciones paralelas que involucran  $CO_2$ ,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$ , y la disociación del agua en  $H^+$  y  $OH^-$ .

Los coeficientes de activación para las especies iónicas fueron estimadas por el método de Kusik y Meissner. Detalles de los cálculos de equilibrio, incluyendo las constantes de equilibrio, coeficientes de activación y algoritmo de solución se presentan en detalle en (DANKO, 1985).

La Figura 4 muestra la concentración calculada de  $H_2S$  en gases, en equilibrio con soluciones acuosas alcalinas que contienen especies sulfuradas.

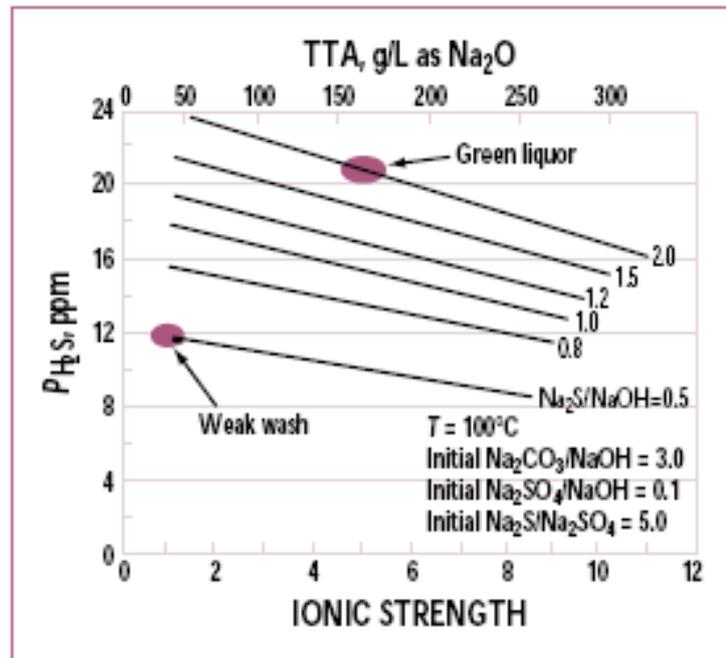


Figura 4 Concentración de  $H_2S$  en gases en equilibrio con soluciones acuosas alcalinas con contenido de especies sulfuradas (FREDERICK et al., 1996)

Se resaltan las regiones que representan el rango típico del licor verde y del licor blanco débil. Estos resultados muestran que mayores emisiones de  $H_2S$  pueden ser esperadas con licores con mayor sulfidez y menor causticidad, pero que habrá un relativamente pequeño efecto del álcali total titulable (TTA) sobre las emisiones de  $H_2S$ . La incertidumbre de estos valores de  $H_2S$  fue calculada de la incertidumbre en todos los datos termodinámicos y coeficientes de activación que fueron utilizados en los cálculos. El principal factor de incertidumbre fue la de los datos de coeficientes de activación para las especies sulfuradas. (FREDERICK et al., 1996). Los resultados de la Figura 4 indican que las emisiones de  $H_2S$  del licor verde no deben exceder  $22 \pm 13$  ppm. Para licor blanco débil, las emisiones de  $H_2S$  deben ser menores, en torno a  $12 \pm 7$  ppm. Datos experimentales con los cuales se pueden comparar los resultados calculados en Figura 4 son muy limitados. En este sentido se reportan  $10.5 \pm 1.4$  ppm de  $H_2S$  en el gas en equilibrio a  $100^\circ C$  con una solución buffer a pH 13 en la cual aproximadamente 0.011 mol  $H_2S$  /mol de NaOH fueron disueltos. Sin embargo los datos, eran para una fuerza iónica de 0.04, y el pH para las soluciones buffer fue medido a  $25^\circ C$  antes de la adición de  $H_2S$  y calentamiento a  $100^\circ C$  (FREDERICK et al., 1996).

No obstante, sus datos concuerdan razonablemente con datos de Figura 4. (FREDERICK *et al.*, 1996).

Las emisiones de H<sub>2</sub>S de 20-30 ppm para el licor verde y licor blanco débil representan el máximo alcanzable si los líquidos se encuentran bien mezclados con los gases de estanque disolvedor. Las emisiones reales del licor en el estanque disolvedor pueden ser menores.

#### 2.4.4 Emisiones de H<sub>2</sub>S a partir de la atomización del fundido con vapor

El fundido es otra fuente de emisiones de TRS. Para evitar explosiones de estanques disolvedores, chorros rompedores, usualmente chorros de vapor son utilizados para romper el flujo de fundido que sale de caldera recuperadora en pequeñas gotas. Na<sub>2</sub>S en el fundido puede reaccionar con el vapor de agua y CO<sub>2</sub> para producir H<sub>2</sub>S por las reacciones de las siguientes ecuaciones.



Ecuaciones de equilibrio fueron realizadas para estimar el máximo de concentración de H<sub>2</sub>S en fase gas que puede resultar de la operación de los chorros rompedores. Las ecuaciones anteriores, así como también las reacciones de oxidación para H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>S a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fueron incluidas en los cálculos. El fundido incluye Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En algunos cálculos, el fundido se asume conteniendo NaOH también, pero éste tiene un efecto pequeño sobre las emisiones de H<sub>2</sub>S predichas. Los coeficientes de activación para los componentes del fundido se estimaron utilizando el método de solución regular.

Detalles de los cálculos de equilibrio, incluyendo las constantes de equilibrio, coeficientes de activación, y algoritmo de solución, se presentan en (DANKO, 1985). Las concentraciones de gas seco de Tabla 3, fueron medidas en los chorros de vapor de una fábrica en Springfield, OR, Weyerhaeuser Co. (FREDERICK *et al.*, 1996).

Tabla 3 Concentraciones de gas seco en chorros de vapor (FREDERICK et al., 1996)

Species	Concentration
O <sub>2</sub> , %	20.9
CO <sub>2</sub> , %	0.4*
H <sub>2</sub> S, ppm	5200
CO, %	0.0

\*Reported as "trace"; the value 0.4% was estimated from the sensitivity of the measurement method

La Figura 5 presenta los resultados de cálculos de equilibrio a 1000 y 1200 grados Kelvin (en adelante K).

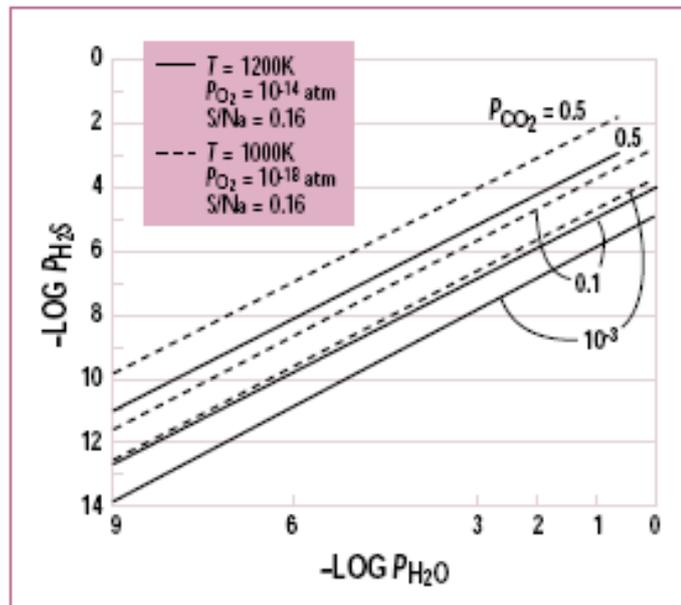


Figura 5 Resultados de cálculos de equilibrio en chorros de vapor de fábrica en Springfield

Los resultados muestran como la presión parcial de H<sub>2</sub>S depende de la presión parcial del vapor de agua y CO<sub>2</sub> a bajas presiones parciales de O<sub>2</sub>. En Tabla 4 se incluyen resultado calculados para dos sets de condiciones específicas en fábrica de Springfield (FREDERICK et al., 1996). A 0.4% CO<sub>2</sub> y bajas concentraciones de oxígeno, la concentración de H<sub>2</sub>S en equilibrio sería

aproximadamente 700 ppm a 1000K, y sería mayor a más bajas temperaturas. A concentraciones locales de CO<sub>2</sub> más altas, la presión parcial de H<sub>2</sub>S en los chorros podría aproximarse a 20.000 ppm.

**Tabla 4 Presiones parciales en chorros de vapor en fábrica de Springfield (FREDERICK et al., 1996)**

$P_{H_2O}$ bar	$P_{CO_2}$ bar	Calculated $P_{H_2S}$ ppm
0.9	0.001	159
0.9	0.05	7950

\* $T = 1000K$ ;  $P_{O_2} = 10^{-18}$  bar

Estas altas concentraciones de H<sub>2</sub>S no serían posibles si el Na<sub>2</sub>S en el fundido o el H<sub>2</sub>S liberado del fundido estuvieran siendo oxidadas a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y SO<sub>2</sub>. Sin embargo las condiciones en la región de los chorros no conducen a oxidación. La concentración de vapor de agua en los chorros es mayor que la concentración de O<sub>2</sub> y el vapor de agua tienen una difusividad más alta que el oxígeno. Esto quiere decir que el vapor de agua competirá con el O<sub>2</sub> para alcanzar la superficie de las gotas de fundido y reaccionar con ellas. Además, el H<sub>2</sub>S no debería reaccionar rápidamente con el O<sub>2</sub> a las temperaturas del gas cerca de los chorros.

Las concentraciones de TRS medidas a la entrada del lavador de gases de estanque disolvedor en la fábrica de Springfield en dos ocasiones separadas fueron 50 ppm y 100 ppm. Estos niveles son significativamente más altos que las concentraciones de H<sub>2</sub>S que resultarían si los gases estuvieran en equilibrio con el licor verde bruto. La fuente de estas altas emisiones de TRS debería ser por lo tanto los chorros de vapor.

#### 2.4.5 Emisiones de Metil Mercaptano

En primer lugar es posible que compuestos órgano sulfurados como MM y DMS pueden ingresar al estanque disolvedor si condensado contaminado de

evaporadores es usado en estanque disolvedor o si el condensado es utilizado en el área de caustificación.

Los MM disueltos en el condensado pueden ser llevados a través del área de caustificación, donde el condensado es utilizado para el lavado de lodos generando licor blanco débil. El licor blanco débil es utilizado a su vez como agente disolvedor en estanque disolvedor, así como también como medio lavador en lavador de gases de estanque disolvedor. De esta forma puede arrastrar con él cualquier MM disuelto al sistema de estanque disolvedor, generando por lo tanto emisiones de MM.

En segundo lugar el condensado de evaporadores usualmente contiene metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Este metanol es contenido en el licor blanco débil utilizado en estanque disolvedor. Metanol también puede ser encontrado en las emisiones de estanque disolvedor. Por ejemplo (*HUPA et al, 1998*), reportó concentraciones de metanol sobre 50 ppm en las emisiones de estanque disolvedor. De esta forma es posible que este metanol reaccione con el  $\text{H}_2\text{S}$  en fase gaseosa para producir MM. Experimentos de laboratorio realizados por (*ZIOLEK et al, 2000*), encontró que el metanol y  $\text{H}_2\text{S}$  reaccionan fácilmente en ambientes alcalinos y la reacción es típicamente catalizada por la presencia de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{CO}_3^{-2}$ . El estanque disolvedor y lavador son ambos ricos en estos iones catalizadores. Esta reacción es promovida por una alta relación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  con respecto a  $\text{H}_2\text{S}$ , de esta forma mientras mayor es la concentración de metanol, existe mayor probabilidad que esta reacción ocurra..

Por ejemplo, a altas concentraciones el metanol puede convertirse a MM ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) en fase vapor a altas temperaturas como se muestra en la siguiente ecuación.



Un estudio del National Council of the Paper Industry for Air and Steam Improvement (NCASI) también encontró que emisiones de metanol están relacionadas con el contenido de metanol en el licor blanco débil utilizado en estanque disolvedor. Por lo tanto es concebible que la sulfurización de metanol puede ser la fuente de emisiones de MM de un estanque disolvedor.

La tercera forma en que MM puede ingresar a estanque disolvedor es a través de ductos de gases de estanque mezclador de cenizas de caldera

recuperadora. Cenizas se mezclan con el licor negro en uno o más estanques antes de ser quemados en caldera recuperadora. El licor negro puede contener hasta 1.000 ppm de MM disuelto (*GREEN y HOUGH, 1992*).

Debido a la alta temperatura de las cenizas y material proveniente del lado gas de caldera, algunos compuestos órgano sulfurados se vaporizan durante el proceso de mezcla dando lugar a emisiones enriquecidas en MM (*GREEN y HOUGH, 1992*).

Las emisiones son usualmente ricas en MM y ellas son normalmente incineradas en el hogar de la caldera recuperadora. Sin embargo durante las partidas y otras condiciones anormales de operación emisiones desde estanques mezcladores usualmente fugan a través de los gases de salida de estanque disolvedor. Si una válvula de ductos de gases de estanques mezcladores se deja abierta, puede ser una fuente significativa de MM en chimenea de estanque disolvedor.

#### **2.4.6 Lavado de gases de estanques disolvedores**

El lavado de las emisiones de un estanque disolvedor se requiere para reducir la cantidad de emisiones de TRS y particulado liberados a la atmósfera. El eficiente lavado de emisiones de TRS requiere un eficiente diseño del lavador y un medio alcalino de lavado para remoción de TRS. Generalmente una solución con pH de 11 o más alto es requerido debido a que con este alto pH, la pendiente de la línea de equilibrio del H<sub>2</sub>S es cercana a cero y se puede alcanzar un lavado eficiente.

En la mayoría de las fábricas la eficiencia de remoción de TRS de lavadores de estanques disolvedores van de un 63% a un 86% (*SIDEBOTTOM y MOFFAT, 2008*). El medio de lavado más efectivo en estanques disolvedores es licor blanco o soda debido a su alta alcalinidad. A esto le sigue de cerca el licor verde, luego licor blanco débil, con el agua como el medio de lavado menos efectivo. Una fábrica redujo las emisiones de TRS en un 63% cambiando de agua a licor blanco débil como medio de lavado (*FREDERICK et al., 1996*). El licor blanco débil es el medio más usualmente utilizado debido a que también es utilizado como el medio disolvedor en el mismo estanque. El uso de licor blanco o licor verde tiende a

representar una recirculación innecesaria de licor procesado. Por esto ésta práctica es menos popular.

Una remoción efectiva de H<sub>2</sub>S realizada por lavadores de gases depende de 2 factores principalmente:

- 1.- Lavadores eficientemente diseñados y operados.
- 2.- Un medio lavador alcalino.

Lavadores (scrubbers) de tipo venturi (gran contacto gas/líquido debido al diseño de zona con garganta de tipo venturi) se utilizan comúnmente para remoción de TRS en las chimeneas de estanques disolvedores. Este tipo de lavador es más eficiente para remoción de material particulado, sin embargo puede remover TRS también. Para soluciones lavadoras alcalinas a pH 13 y mayor, donde la pendiente de la línea de equilibrio del H<sub>2</sub>S es cercana a cero, la fracción total de H<sub>2</sub>S removido por un venturi scrubber, E, puede ser calculada como sigue (*FREDERICK et al., 1996*):

---

$$E = (y_2 - y_1) / y_2 = 1 - \exp(-N_g) \quad (7)$$

---

Donde:

E: eficiencia de transferencia de masa de un venturi scrubber

Y<sub>2</sub>= fracción molar de H<sub>2</sub>S en el gas que sale del lavador

Y<sub>1</sub>=fracción molar de H<sub>2</sub>S en el gas que ingresa a lavador

N<sub>g</sub> = número de unidades totales de transferencia de masa de fase gas

La variable N<sub>g</sub> está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa de fase gas volumétrico total, K<sub>ga</sub>, como:

---

$$N_g = (K_{ga}RT/P_i)tc \quad (8)$$

---

Donde

K<sub>ga</sub>= Coeficiente de transferencia de masa fase gas volumétrico.

R = Constante ideal de gases, 8.314 M3Pa/kmoleK

T= temperatura, K

P<sub>t</sub>= presión total de gas, kPa

t<sub>c</sub>= tiempo de contacto

N<sub>g</sub> se encuentra típicamente entre 1 y 2 para un venturi scrubber, de esta manera E debe caer entre 63% y 86% de una única etapa de equilibrio. Eficiencias de remoción de TRS, medidas en un wet-impingement venturi scrubber de una fábrica fueron entre 80-85%, con concentraciones de H<sub>2</sub>S entre 15-20 ppm saliendo por la chimenea (FREDERICK et al., 1996).

Como se expuso anteriormente, el lavado con licor verde debe producir emisiones de H<sub>2</sub>S no menores a 22+-13 ppm, mientras el lavado con licor blanco débil debe resultar en emisiones no menores que 12+-7 ppm. Las mediciones reales pueden ser mayores, dependiendo de la eficiencia del scrubber.

Es posible alcanzar emisiones mas bajas de H<sub>2</sub>S en chimeneas de estanques disolvedores lavando con licor blanco oxidado o soda.

La Figura 6 muestra la relación entre la concentración de H<sub>2</sub>S en los gases de la chimenea y la concentración total de sulfuro en la solución de lavado a diferentes pH's de esta solución (FREDERICK et al., 1996).

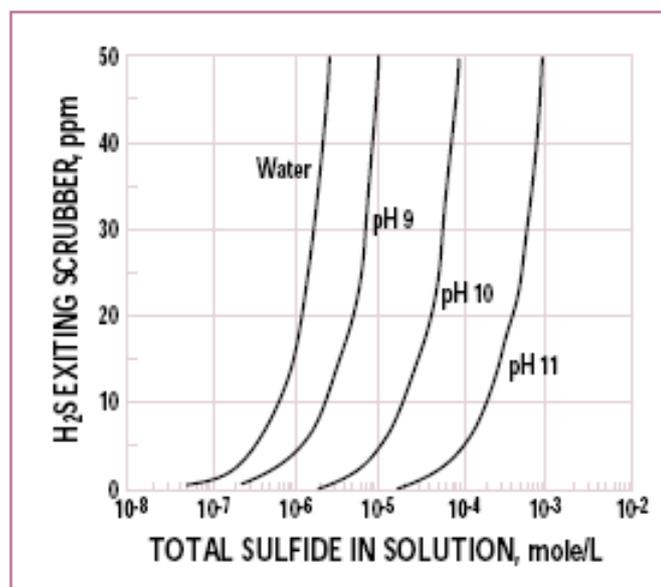
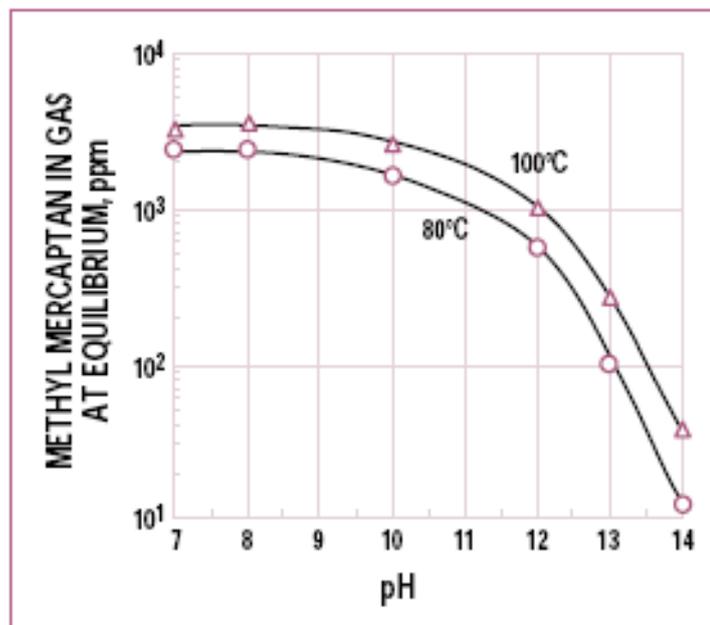


Figura 6 Relación entre concentración de H<sub>2</sub>S en gases y concentración total de sulfuro en solución de lavado a diferentes pH's (FREDERICK et al., 1996)

Lavando con una solución caústica con pH 11 es mucho mas efectivo removiendo H<sub>2</sub>S que lavando con agua, y requiere mucho menos solución por kilogramo de H<sub>2</sub>S removido. Otros compuestos de TRS como MM, DMS y DMDS también pueden existir en los gases de chimeneas de estanques disolvedores. Estos compuestos órgano sulfurados no son emitidos por el bajo hogar de caldera recuperadora, pero pueden ingresar al estanque disolvedor por los condensados contaminados utilizados como make-up. MM es débilmente ácido y forma ión metil mercapto en soluciones alcalinas.

Figura 7 muestra le presión de vapor de metil mercaptano en equilibrio con soluciones alcalinas que contienen 0.01N metil mercaptano a 80°C y 100°C.



**Figura 7 Presión de vapor de metil mercaptano en equilibrio con soluciones alcalinas (FREDERICK et al., 1996)**

Como se aprecia en esta figura, la presión de vapor de equilibrio del metil mercaptano decrece con un aumento de pH y decrece también con una disminución de temperatura. Sin embargo las concentraciones de equilibrio en fase gas son 2 órdenes de magnitud mayores que las concentraciones de equilibrio en fase gas de H<sub>2</sub>S para la misma concentración de MM y H<sub>2</sub>S en solución. La presión de vapor de equilibrio de metil mercaptano sigue la ley de Henry en el rango de 0 – 0.4 mole/l de metil mercaptano, aumentando linealmente con la concentración de mercaptano en solución. La relativa baja cantidad de metil mercaptano en los gases de estanques

disolvedores pueden ser lavados con soluciones alcalinas como licor blanco débil mientras la solución de lavado sea renovada continuamente o frecuentemente.

DMS y DMDS son compuestos neutros y no son fácilmente lavados con soluciones alcalinas. El agua es un medio poco efectivo para remoción de TRS. H<sub>2</sub>S y MM son solo ligeramente solubles en agua. Basados en los datos de Shih et al. (*FREDERICK et al., 1996*), concentraciones de H<sub>2</sub>S a 1 bar de presión total sobre una solución de 0.001 M H<sub>2</sub>S a pH 7 sería de 11.000 ppm. Para metil mercaptano, la concentración análoga sería de 2.400 ppm. Otros compuestos órgano sulfurados son aún menos solubles en agua de lo que es el metil mercaptano, y no son removidos eficientemente lavando con agua. En la práctica lavadores que operan con agua tienen altas emisiones de TRS.

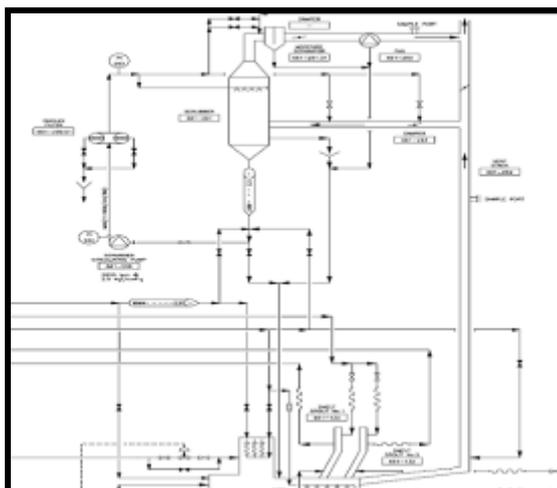
#### **2.4.7 Reducción de emisiones de TRS en la atomización del fundido con vapor**

Las emisiones de H<sub>2</sub>S producidas por el área de chorros pueden ser reducidas, disminuyendo la cantidad de vapor utilizado para atomizar el fundido. Esto puede lograrse instalando boquillas de vapor más eficientes y/o disminuyendo la presión del vapor que alimenta los chorros. En 2 fábricas en las cuales la presión de vapor se redujo de 1030 kPa a 340 kPa , los niveles de TRS en la chimenea disminuyeron en un 33% y en un 20% respectivamente. Ninguna de las dos fábricas tuvo problemas de atomización con estas menores presiones de vapor (*FREDERICK et al., 1996*).

## **3 Materiales y Métodos**

### ***3.1 Sistema de lavado de gases de estanque disolvedor de Planta Licancel***

El sistema lavado de gases de estanque disolvedor consta de un lavador de gases, un separador de gotas un ventilador de tiro inducido y una bomba de recirculación del medio lavador. El lavador de gases consta de dos zonas de empaques, una zona entre el ingreso de gases y duchas del medio lavador y otra zona en el mismo lavador, entre las duchas y el separador de gotas. Los gases ingresan por la zona cónica inferior, ascendiendo a contraflujo con respecto al medio lavador. El medio lavador corresponde a licor blanco o agua que es atomizado por cuatro duchas dispuestas en forma ordenada a una misma altura. Cada ducha contiene una serie de boquillas que atomizan por medio de una bomba de recirculación el licor blanco débil o agua. El ventilador de tiro inducido es el encargado de mover los gases desde el estanque disolvedor hacia el lavador y posteriormente hacia la chimenea, controlando a través de dampers la presión o tiro que mantiene el sistema. La bomba de recirculación del lavador de gases aporta el flujo de licor blanco débil o agua necesario para el lavado de gases. La configuración del sistema permite que una parte del líquido recirculante sea derivado como retorno a estanque disolvedor.



**Figura 8 Esquema sistema de lavado de gases estanque disolvedor de Planta Licancel**

De acuerdo a lo dispuesto por el decreto supremo N°167 de 1999 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República de Chile, la metodología de medición de referencia para los gases TRS es el método 16A de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos de America (US EPA) “Determinación de emisiones de azufre reducido total de fuentes estacionarias”. Las mediciones de TRS realizadas en estanque disolvedor de Planta Licancel fueron realizadas por empresas externas certificadas por la Seremi de Salud del Maule, y todas realizadas de acuerdo a método EPA 16A (D.S N°167 DE 1999, EPA-450/2-78-003B, EPA-16A)

Durante el período 2008 -2009 se hicieron una serie de mediciones de TRS en estanque disolvedor de Planta Licancel. En su mayoría las mediciones dieron como resultados emisiones fuera de la normativa chilena vigente (16,8 miligramos de H<sub>2</sub>S por kilogramo de sólido seco o 16,8 mg H<sub>2</sub>S/Kgss). Las mediciones fueron realizadas variando tanto las condiciones operativas de caldera recuperadora y estanque disolvedor como también las condiciones operativas de otros procesos. La detección de las fuentes principales de TRS fue motivo de gran preocupación involucrando revisión de las condiciones de diseño de sistema de lavado de gases de estanque disolvedor y variadas intervenciones al sistema de lavado de gases principalmente para inspección.

Además de las mediciones de TRS en chimenea de estanque disolvedor, se realizaron mediciones de flujos en distintos puntos del sistema de recirculación del medio lavador, se realizaron termografías en distintos sectores de lavador de gases y ductos de gases para detectar posibles problemas internos y se realizaron

mediciones de presión en distintos puntos del sistema. Se realizan pruebas con licor blanco débil, agua neutra y agua alcalinizada con soda para determinar la influencia de cada medio lavador sobre las emisiones de TRS.

### **3.2 Programas utilizados en análisis de datos de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia**

El programa utilizado para el análisis de las variables de Caldera Recuperadora corresponde al programa Inferator , desarrollado por el Sr. Leonardo Catao De Oliveira en su Tesis “Desenvolvimento de analisadores virtuais e sua aplicacao na predicao do ponto final de ebulicao da nafta de craqueamento” (OLIVEIRA, 2010). Este programa es generado con el objetivo de disponer de una herramienta que acelere la construcción de analizadores virtuales, basados en modelos de tipo “caja negra”, buscando agrupar un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas aplicadas a este propósito en un programa computacional. El programa permite al usuario comparar el desempeño de las técnicas disponibles teniendo en cuenta la generalización y robustez de cada una de ellas. La aplicación fue generada en ambiente MATLAB, en función de las facilidades ya incluidas en el software, tales como toolbox de redes neuronales, toolbox de funciones matemáticas y estadísticas para ajuste de modelos, disponibilidad de algoritmos para descomposición en valores singulares, mínimos cuadrados parciales y regresiones lineales, entre otras.

El programa se desarrolla con una estructura modular, de tal forma que el usuario pueda habilitar exclusiva o simultáneamente las herramientas de pre tratamiento de datos, selección de variables y modelaje de sistemas matemáticos. Se encuentran disponibles para el usuario cinco técnicas tradicionales para ajuste de inferencias, regresión lineal multivariada (MLR), regresión en componentes principales (PCR), mínimos cuadrados parciales (PLS), redes neuronales tipo perceptron de múltiples capas y redes neuronales de base radial (RBF).

#### **3.2.1 Modelaje de Sistemas**

Se entiende como modelaje de sistemas el modelaje matemático o desarrollo e implementación de modelos matemáticos referentes a sistemas reales. Cuando el desarrollador conoce bien el sistema en cuestión, es posible comenzar con un modelo de tipo “caja blanca”, basado en las leyes físicas que rigen el proceso. Este tipo de modelaje se denomina también modelaje fenomenológico o conceptual. Un modelo de tipo “caja blanca” riguroso es apenas una representación aproximada de un sistema real.

Las técnicas de identificación de sistemas permiten al desarrollador un modelaje de tipo “caja negra”, en que poco conocimiento previo del sistema es necesario para el modelo matemático. En este caso, las relaciones físicas fundamentales permanecen ocultas al desarrollador lo que no implica una dificultad para el uso del modelo desenvuelto, siempre que las características de interés del sistema sean bien representadas por el mismo. Para analizadores virtuales por ejemplo, el modelo debe ser adecuado en lo que dice respecto de su capacidad de predicción. No es necesario un conocimiento riguroso de las ecuaciones de balance de masa, energía y cantidad de movimiento del sistema. Apenas los datos de entrada y salida son necesarios para la obtención del modelo de tipo “caja negra”.

Un abordaje intermedio, conocido como modelaje de tipo “caja ploma”, utiliza tanto los datos de entrada y salida como un conocimiento previo del sistema, expresado en las ecuaciones fenomenológicas básicas que rigen el modelo. En este caso, se busca estimar los parámetros de estas leyes fundamentales a partir de los datos de entrada y salida del sistema.

Un analizador virtual eficiente presenta como pilares un modelo matemático adecuado al proceso y a una correcta selección de las variables. La calidad de inferencia se compromete al utilizar mediciones que no representan adecuadamente el sistema, tales como fallas de instrumentos o periodos transientes significativos en el proceso.

### **3.2.2 Filtrado de datos**

Outliers pueden ser definidos como observaciones no consistentes con el conjunto de datos, pudiendo ser consecuencia de fallas en la adquisición de la información o condiciones de proceso atípicas. Los analizadores virtuales ven su

desempeño perjudicado cuando outliers están presentes en los datos utilizados para el modelaje, debiendo ser removidos. Para la detección de estos puntos, pueden ser utilizadas las técnicas monovariadas o multivariadas (*OLIVEIRA, 2010*). El identificador de Hampel, herramienta utilizada para la exclusión de outliers, substituye los estimadores media muestral y varianza muestral, los cuales son más sensibles a la presencia de outliers, respectivamente por los estimadores mediana y mediana de las desviación absoluta entre el valor muestreado y la mediana del conjunto de datos (MAD).

### **3.2.3 Selección de datos característicos de estado estacionario**

Las variables de un proceso industrial presentan una dispersión inherente causada por el efecto acumulativo de pequeñas causas, las cuales, en la mayoría de los casos, son difíciles de identificar. Estas causas producen un ruido blanco de fondo, que es observado al coleccionar datos históricos referentes a esas variables. En caso que el ruido sea pequeño en relación a los niveles de tolerancia establecidos para las mismas, el proceso puede ser caracterizado como en estado estacionario

Eventos transientes como las perturbaciones pueden modificar la media y la dispersión de las variables de proceso, siendo consideradas en la ventana de tiempo de interés del analizador (*OLIVEIRA, 2010*).

Las cartas de control para la media, desviación estándar y rango (diferencia entre el máximo y el valor mínimo del intervalo de datos) son herramientas estadísticas tradicionalmente empleadas en el control de calidad. Son construidas a través de muestreos periódicos de la variable de interés que sirve de base para el establecimiento de límites inferior y superior que caracterizan una condición de control estadístico. Este abordaje es semejante a un test de hipótesis bilateral. Las muestras que extrapolan esos límites son consideradas como fuera de control estadístico.

### **3.2.4 Programa utilizado en la visualización y extracción de datos de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia**

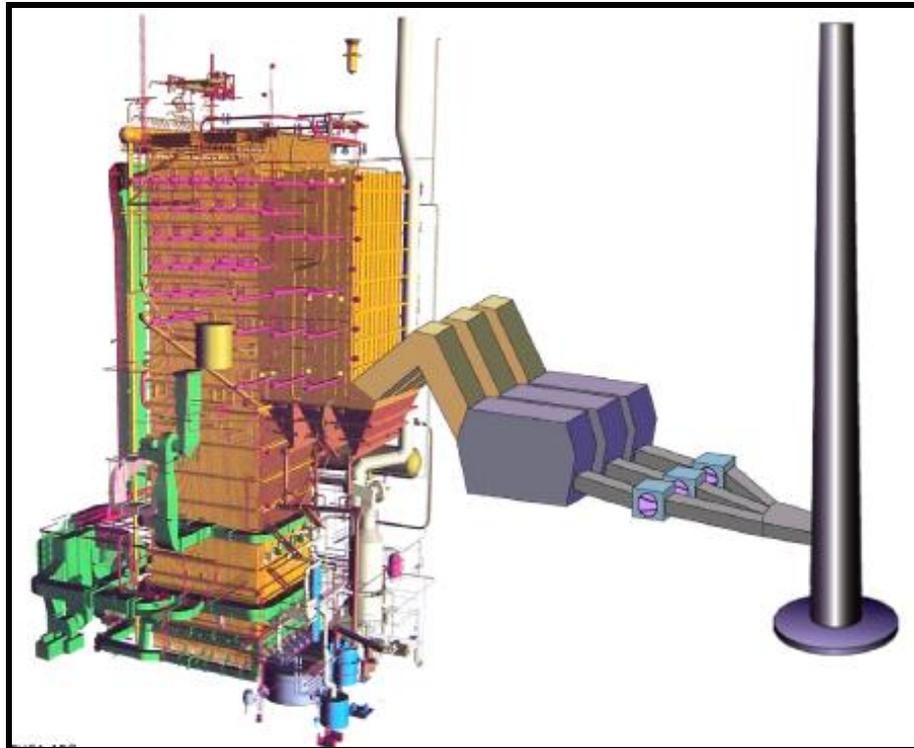
El programa utilizado para el análisis de proceso de Planta Valdivia corresponde a IP21, sistema de extracción de datos que registra datos directamente desde el sistema de control distribuido (DCS en adelante). Este sistema corresponde a un conjunto de módulos de software servidor/cliente para el monitoreo y análisis de procesos. Los datos de IP21 pueden ser extraídos de diversas formas, datos puntuales, promedios en el tiempo, desviaciones, etc. Para este trabajo se utilizaron datos puntuales extraídos en una frecuencia de tiempo definida. Principalmente debido a la frecuencia de muestreo de DCS dependiente de la variable a analizar se elige una frecuencia de muestreo mucho mayor que la mayor frecuencia de muestreo de DCS e IP21. Una aplicación de IP21 permite la extracción de datos a través de hojas de cálculo de Microsoft Office Excel, agregado como complemento del programa. De esta forma los datos son extraídos de acuerdo a una forma y frecuencia definida por el usuario. Cada una de las variables se encuentra asociada a una medición con un código definido llamado TAG. Es a través de este TAG que IP21 permite localizar y extraer los valores de la variable a analizar. Todas las variables analizadas en este trabajo son variables monitoreadas en línea a través de instrumentos de medición para el control en DCS o variables analizadas en laboratorio e incluidas en un modulo independiente de IP21 llamado LAB21.

### ***3.3 Análisis de emisiones de TRS Caldera Recuperadora Planta Valdivia***

#### **3.3.1 Descripción de Caldera Recuperadora**

La Caldera Recuperadora de Planta Valdivia es una Caldera diseñada para un quemado de sólidos secos de 3100 toneladas por día, generando a través del licor una cantidad de vapor de 457 toneladas por hora a una presión de 86 Bar(a) y una temperatura de 485°C. Existe también la posibilidad de quemado de combustible auxiliar, petróleo #6, siendo capaz de generar 150 toneladas de vapor

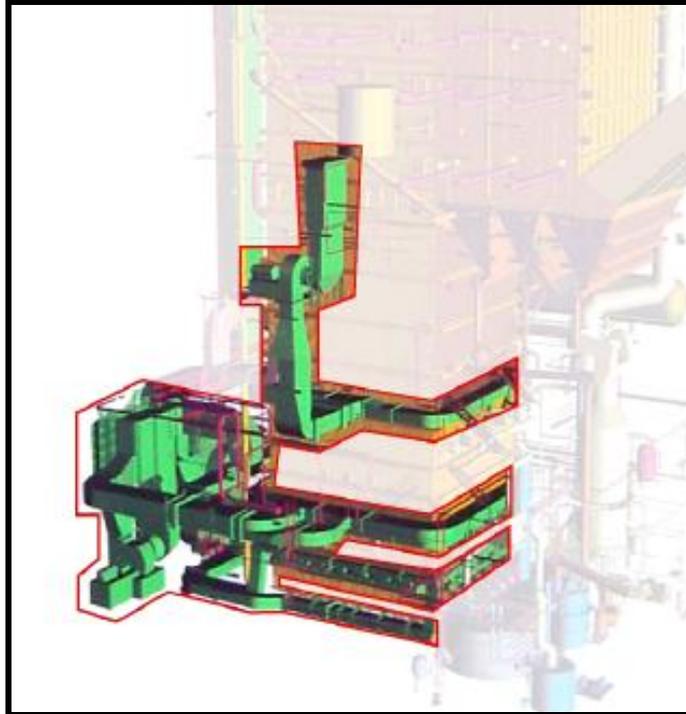
por hora solo con este combustible. Esto se da principalmente durante las detenciones y puestas en marcha de Caldera.



**Figura 9 Caldera Recuperadora de Planta Valdivia**

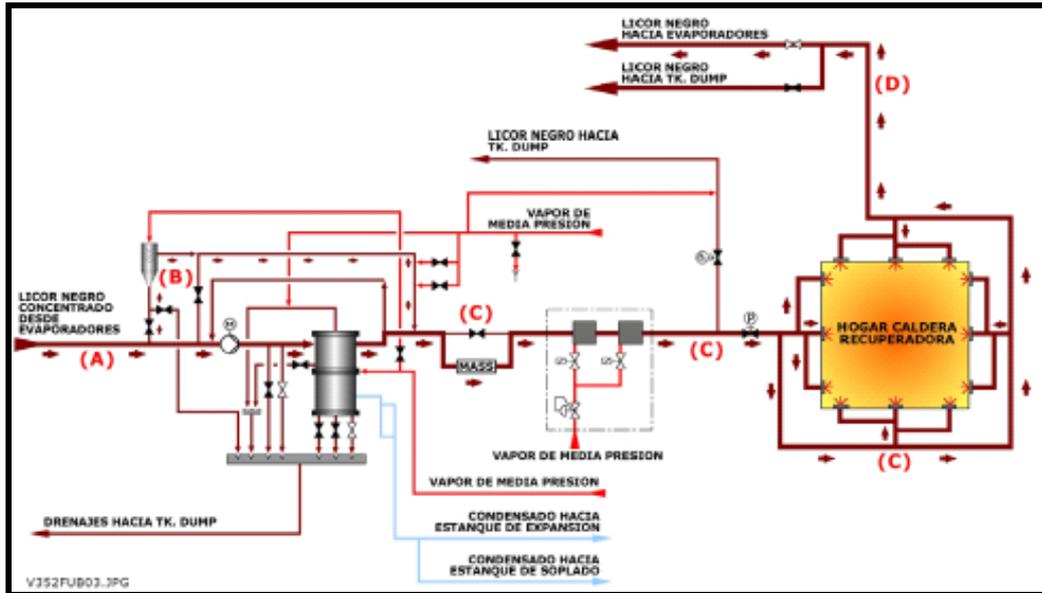
El sistema de aire de combustión está compuesto por aire primario, secundario en dos niveles y terciario, como se muestra en Figura 10. La función del sistema de aire de combustión es suministrar el total de aire requerido para la combustión, manteniendo estables las condiciones del hogar y asegurando de esta manera una combustión completa del licor y/o de combustibles auxiliares. Suministra además el aire de combustión necesario para los quemadores de petróleo de partida y de carga y el aire necesario para el quemado de gases no condensables. Cada aire, primario, secundario y terciario es ingresado a Caldera a través de ventiladores de tiro forzado que permiten control sobre la presión y velocidades y de esta manera control sobre la combustión del hogar. El aire primario y secundario es precalentado mientras que el aire terciario ingresa a temperatura ambiente. Las entradas de Aire Primario están localizadas algunos centímetros por encima del fondo del Hogar y se extienden alrededor de las cuatro paredes e ingresa a la Caldera a través de 5 a 7 toberas por pared. El Aire Primario se proporciona a una baja velocidad, a la vez que suministra el 50% al 65% del total del aire requerido para combustión. Los Aires

Secundarios y Terciarios se introducen a mayor velocidad, de manera de asegurar la mezcla completa y la combustión de los gases no quemados.



**Figura 10 Sistema de Aires de Combustión**

El sistema de distribución y quemado de licor está compuesto por calentadores de tipo directo e indirecto que acondicionan el licor para su posterior quemado a través de 12 boquillas. Una parte del licor retorna en forma permanente hacia evaporadores, permitiendo a través de sistemas de válvulas automáticas, controlar la presión de cada uno de los colectores de licor.



**Figura 11 Sistema de distribución de licor**

El licor negro es el combustible principal de Caldera Recuperadora, sin embargo no es el único. En el proceso de evaporación del licor negro débil y a través de un sistema de recuperación, se obtiene metanol que a través de un quemador se hace ingresar a Caldera. Los gases NCG provenientes de evaporadores y digestores principalmente, son quemados en conjunto con el metanol como se muestra en Figura 12. El metanol fluye desde la línea principal hacia el quemador, controlado por un controlador de presión que permite un flujo estable y controlado. El metanol es atomizado con aire para ser quemado.

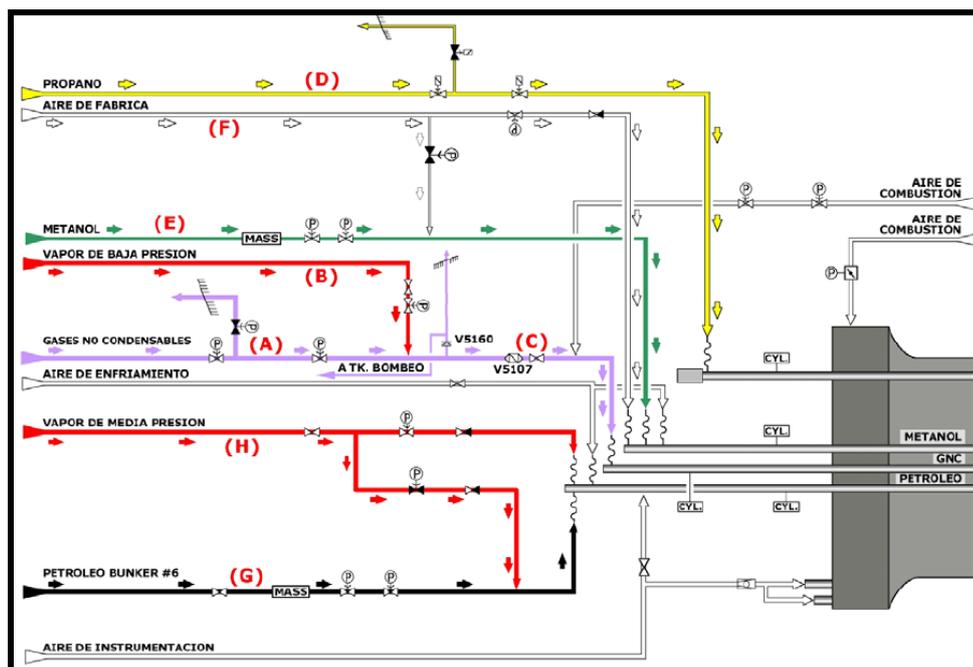


Figura 12 Quemador de Gases NCG y metanol

### 3.3.2 Valores Históricos de Emisiones y Operación de Caldera Recuperadora

Históricamente las emisiones atmosféricas de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia han sido bajas tanto en las emisiones gaseosas como en las emisiones de material particulado. La combustión en operación normal se genera de buena forma en el hogar generando a su vez temperaturas adecuadas para la oxidación completa de los compuestos azufrados y obteniendo a su vez bajos valores de monóxido de carbono con residuales de oxígeno adecuados de acuerdo a recomendaciones de fabricante de caldera (Kvaerner actualmente parte de METSO). Las reducciones se han mantenido en torno a valores recomendados, normalmente en torno a 95%. En condiciones normales de operación los gases provenientes de estanque disolvedor y gases diluidos provenientes del proceso de producción de celulosa, se queman en la caldera recuperadora aportando de esta forma aire de combustión y combustionando los compuestos azufrados provenientes de ambas fuentes de emisiones. Las condiciones de quemado de licor negro han sido históricamente sobre el porcentaje de sólidos de diseño (74%), teniendo valores normales en torno a 76% de sólidos. La temperatura de quemado de licor negro es controlada principalmente para mantener una viscosidad constante en el licor negro

especialmente con alto contenido de sólidos, por lo tanto se modifica de acuerdo a las distintas condiciones de sólidos y de acuerdo a recomendaciones dadas por el fabricante. La disposición y distribución de aires de combustión se realiza de acuerdo a curvas pre fijadas recomendadas también por el fabricante que varía en función de la cantidad de sólidos secos quemados, expresados como carga de caldera, en donde un 100% corresponde a la condición nominal de carga de caldera, es decir 3100 Tss/día.

En una condición de operación normal de caldera recuperadora, ésta se encuentra en torno al 100% de carga, o levemente superior, dependiendo de la producción establecida en el área de pulpaje.

La cama es controlada principalmente a través de la observación del operador por medio de dos cámaras instaladas en el hogar a la altura del aire secundario y además por medio de la observación en terreno. Si bien el control de la cama se observa, el control directo de la cama se realiza a través del control sobre el aire primario y aire secundario inferior principalmente, así como también a través de la atomización del licor por medio del ajuste y limpieza de las boquillas de licor.

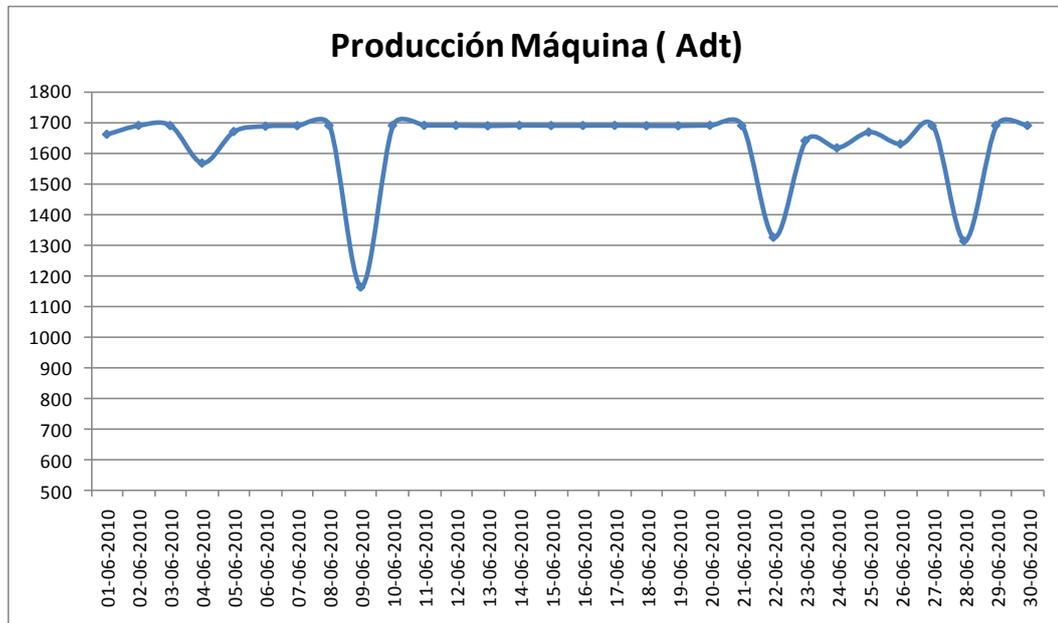
### **3.3.3 Variables analizadas en el Control de Emisiones de TRS**

Para este trabajo se considera un análisis específico para el mes de junio 2010, además de un análisis para todo el período 2010, comenzando desde el día 01 de enero del año hasta el 31 de diciembre del mismo año. El criterio de selección de datos para la totalidad del año 2010, se establece considerando la totalidad de datos de sulfidez medidas en laboratorio para luego obtener los valores operativos de caldera en los mismos períodos de análisis.

#### **3.3.3.1 Análisis de Junio año 2010**

Se considera analizar la totalidad del mes de Junio del año 2010, debido principalmente a la estabilidad en la producción en área de pulpaje con un promedio de 1633 Adt/día (plan operativo de año 2010 contempla promedio de 1527 Adt/día) y en caldera recuperadora. Producción en máquina se muestra en Figura 13 con 3

días de producción bajo 1527 Adt/día por eventos puntuales en el proceso de pulpage.



**Figura 13 Producción diaria mes de junio 2010**

Las variables analizadas corresponden a la mayor parte de las variables de entrada y control de caldera recuperadora. Corresponden a variables tanto de entrada a caldera recuperadora como flujo de licor negro, flujos de aires de combustión como también a variables de control y monitoreo como presiones y temperaturas de licor, gases, aires de combustión y sistemas periféricos como lavadores de gases de estanque disolvedor, gases de estanque mezclador de cenizas y gases diluidos que podrían afectar de alguna manera la variable principal de salida TRS. Se considera en el análisis también algunas variables asociadas a temperaturas y presiones al interior del hogar y residual de oxígeno de la combustión. No se considera en primera instancia las emisiones de monóxido de carbono por ser directamente considerada como una variable adicional de salida o consecuencia de las variables anteriores. Las variables analizadas son muestreadas de forma puntual, como valor actual, a través de IP21 con una frecuencia de 5 minutos entre muestras.

### **3.3.3.2 Análisis totalidad año 2010**

Se considera la realización de un análisis del período 2010 en su totalidad debido principalmente a las correlaciones de más largo plazo que pudieran ser encontradas en el análisis. Tal y como se señala en puntos anteriores el criterio de selección de datos para la totalidad del año 2010, se establece considerando la totalidad de datos de sulfidez medidas en laboratorio para luego obtener los valores operativos de caldera en los mismos períodos de análisis. De esta forma se tiene una cantidad suficiente de datos para el análisis. Dadas las limitaciones propias de un análisis computacional con la cantidad de datos de un año completo, se consideran datos muestreados de forma puntual, como valor actual, sin embargo con una frecuencia de 60 minutos entre muestras a diferencia de los 5 minutos muestreados en el mes de junio 2010.

## **4 Resultados de mediciones de TRS en estanque disolvedor de Planta Licancel**

### **4.1.1 Mediciones realizadas año 2006**

Durante el año 2006 fueron realizadas dos mediciones de TRS en chimenea de estanque disolvedor de Planta Licancel. Ambos resultados arrojaron valores dentro de la normativa chilena vigente (16,8 mg H<sub>2</sub>S/Kgss). Las condiciones de

caldera recuperadora durante estas mediciones no se vieron alteradas, ni tampoco se intervino sistema de lavado de gases previo a la medición de TRS, para ambas mediciones puntuales realizadas se utilizó licor blanco débil como medio lavador y como agente disolvedor. Los resultados de estas mediciones fueron los siguientes:

**Tabla 5 Mediciones puntuales de TRS año 2006**

	Unidad	Fecha	
		28-07-2006	14-09-2006
Toneladas S.S./día	Ton/día	717,0	710,4
Toneladas S.S./hora	Ton/hora	29,9	29,6
Velocidad de los gases	m/s	13,6	12,1
Caudal de Gases	m <sup>3</sup> N/h	15700,0	18247,0
Caudal de Gases	m <sup>3</sup> /h	38359,0	34178,0
Concentración TRS	ppmv	12,2	2,1
Humedad de los Gases	%	52,0	37,5
<b>Emisión TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S</b> <b>/kgss</b>	<b>8,93</b>	<b>1,794</b>
Medio Lavador		Licor blanco débil	Licor blanco débil

#### 4.1.2 Mediciones realizadas año 2008

Las mediciones realizadas durante el mes de octubre del año 2008 arrojaron valores sobre la norma chilena vigente. La primera medición realizada corresponde a medición oficial anual exigida por la normativa chilena. Las condiciones de caldera recuperadora durante estas mediciones no se vieron alteradas, ni tampoco se intervino sistema de lavado de gases previo a la medición de TRS. En este caso se utilizó licor blanco débil como medio lavador de los gases y como agente disolvedor. Las mediciones posteriores fueron realizadas con agua y licor blanco débil como medio lavador, sin realizar cambios significativos en la operación de estanque disolvedor, solo la condición de carga de caldera recuperadora tiene un cambio apreciable, aún cuando no se observa una correlación directa entre la carga y las emisiones obtenidas. Aún cuando en la medición realizada el día 26 de noviembre de 2008 arroja un valor cercano al límite de la normativa, no alcanza a cumplirla (medición N°6). El día 11 de noviembre 2008 se realiza lavado químico de sistema de lavado de gases de estanque disolvedor, preparando las condiciones para las

mediciones de los días siguientes. Como se ve en los resultados no se aprecia un cambio significativo después del lavado.

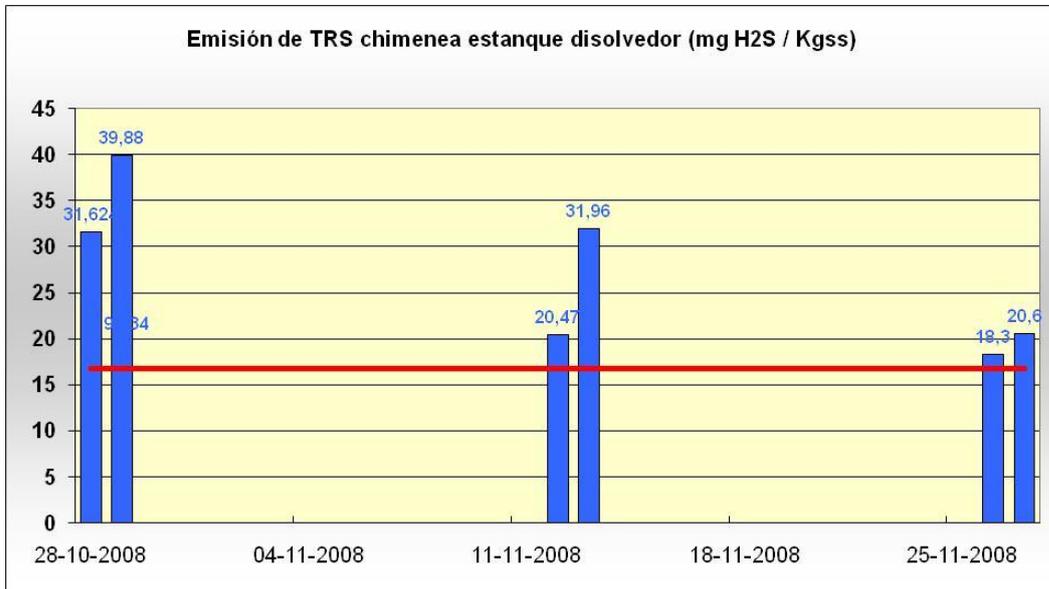


Figura 14 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor año 2008

#### 4.1.3 Mediciones realizadas en Enero año 2009

Durante el año 2009 fue realizada una serie de mediciones que comenzaron en el mes de Enero. Las mediciones fueron realizadas variando principalmente las condiciones de operación del sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. En Figura 15 se muestran los resultados obtenidos para enero 2009.

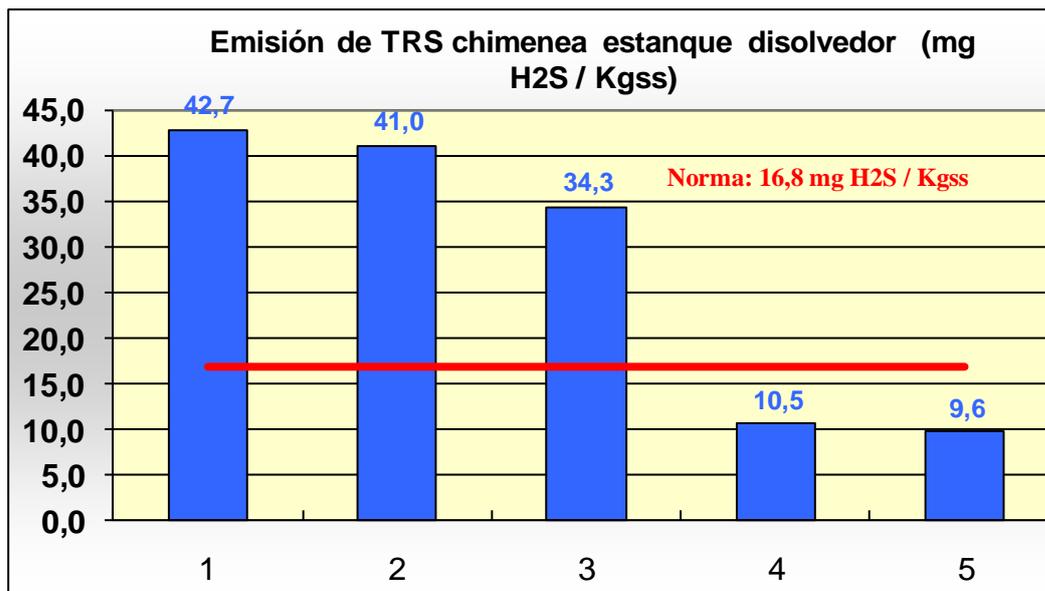


Figura 15 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor enero 2009

Las tres primeras mediciones realizadas entre el 10 y 12 de enero arrojaron resultados fuera de norma. Las dos primeras mediciones fueron realizadas con licor blanco débil como medio lavador arrojando resultados de emisiones similares y la tercera medición fue realizada con agua alcalinizada con soda, manteniendo durante la prueba en todo momento pH sobre 13, arrojando un resultado si bien más bajo que para los dos primeros casos, aún fuera de norma. Si bien teóricamente las emisiones de TRS de chimenea de estanque disolvedor deben disminuir con soda como medio lavador, el tiempo en que se utilizó agua alcalinizada con soda como medio lavador fue demasiado breve.

Posterior a las tres primeras mediciones, se dejan de utilizar los condensados de evaporadores y stripper en el área de caustificación, generando licor blanco débil solo con agua, manteniendo el resto de las condiciones operativas. Los resultados arrojan valores dentro de norma, aún cuando la carga de caldera durante las mediciones se mantiene más alta que en las primeras mediciones. Los resultados corresponden a las mediciones 4 y 5 realizadas, de acuerdo a Figura 15 y Anexo 2.

#### 4.1.4 Mediciones realizadas en Marzo año 2009

Dada la poca claridad sobre la variabilidad de los resultados de emisiones de TRS de chimenea de estanque disolvedor, se opta por programar nuevamente mediciones en marzo de 2009.

Estas mediciones fueron realizadas variando las condiciones de operación del sistema de lavado de gases, variando las condiciones de operación de caldera recuperadora e inclusive variando las condiciones de operación de otras áreas de Planta Licancel. Los resultados y condiciones de estas mediciones se muestran a continuación en Figura 16 y Anexo 3.

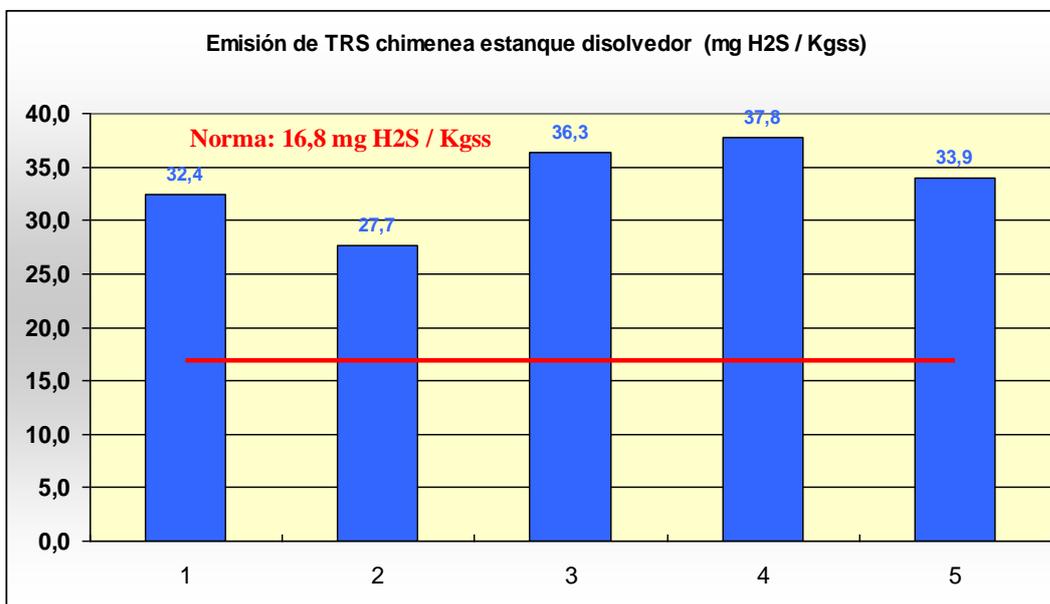


Figura 16 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor marzo 2009

#### Medición Número 1:

La primera medición fue realizada en condiciones normales de operación. Las condiciones de caldera recuperadora durante estas mediciones no se vieron alteradas, ni tampoco se intervino sistema de lavado de gases previo a la medición de TRS, en este caso se utilizó licor blanco débil como medio lavador y como agente disolvedor. La generación de vapor se mantuvo cercana a la generación nominal (98 Ton vapor/hora) al igual que el quemado de sólidos. El pH del licor blanco débil se mantuvo en todo momento en valores sobre 13. Las presiones del sistema de recirculación de licor blanco se mantuvieron estables.

El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 2:

La segunda medición fue realizada con menor tiro de ventilador de tiro inducido (dampers restringidos) y con una ventanilla de limpieza de canales de fundido tapada, para de esta manera evitar el ingreso excesivo de aire falso hacia el sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. El resto de las condiciones se mantuvieron similares al primer caso, incluido el licor blanco débil como medio lavador. Previo a la medición se inspeccionó interiormente lavador de gases encontrando sobre un 40% de las boquillas tapadas, las que fueron oportunamente limpiadas.

El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 3:

La tercera medición fue realizada con menor tiro de ventilador de tiro inducido (dampers restringidos) y con todas las ventanillas de limpieza de canales de fundido tapadas, para de esta manera evitar el ingreso excesivo de aire falso hacia el sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. Dado que existe la posibilidad de aporte de TRS a través del condensado de evaporadores que posteriormente es utilizado en la generación de licor blanco débil, se deja de utilizar en el área de caustificación, cambiándolo por agua de fábrica. El resto de las condiciones se mantuvieron similares al primer y segundo caso, incluido el licor blanco débil como medio lavador.

A diferencia de los resultados obtenidos en enero 2009 sin utilización de condensados para la generación de licor blanco débil, el resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 4:

La cuarta medición fue realizada en condiciones similares a la primera medición, es decir vacío del sistema de gases normal, generación de vapor y carga de licor cercana a la nominal y licor blanco débil como medio lavador. Sin embargo antes de realizar la cuarta medición se inspeccionó y modificó rodete de bomba de recirculación de licor blanco débil, aumentando de esta forma el caudal en las

duchas de lavador de gases y anillos de limpieza de ductos de gases a la condición nominal de diseño del sistema.

Se realiza sin la utilización de condensados provenientes de evaporadores y stripper para la generación de licor blanco débil, solo se utiliza agua para la generación de licor blanco débil.

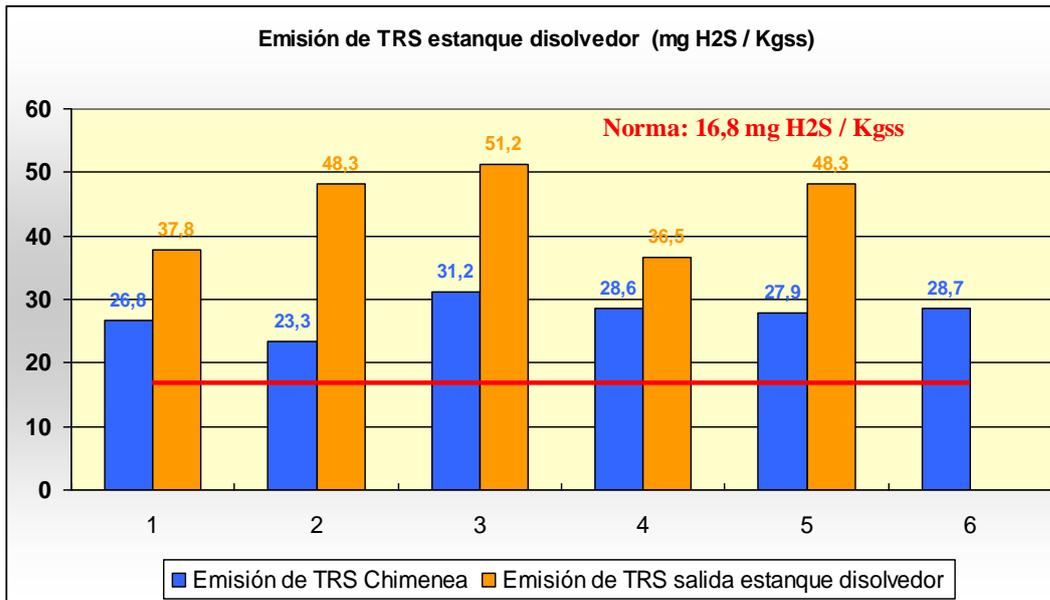
El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma, aún mayor que para la primera medición.

Medición Número 5:

La quinta medición fue realizada de forma similar a la segunda medición es decir con menor vacío de ventilador de tiro inducido (dampers restringidos) y con una ventanilla de limpieza de canales de fundido tapada, para de esta manera evitar el ingreso excesivo de aire falso hacia el sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. En esta medición se utilizó una solución de agua alcalinizada con soda, para de esta forma mantener en todo momento el pH sobre 13. Si bien se utiliza agua alcalinizada con soda como medio lavador, se mantiene utilizando licor blanco débil en anillo de limpieza de ducto de gases a la salida de estanque disolvedor hacia scrubber y se mantiene el licor blanco débil como agente disolvedor en estanque. El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### **4.1.5 Mediciones realizadas en Abril año 2009**

En cinco de las mediciones realizadas en sistema de gases de estanque disolvedor, se realizaron mediciones conjuntas antes y después del lavador de gases. De acuerdo a las mediciones 1 a 5, y las cantidades másicas de TRS en la entrada y salida del sistema, las eficiencias del sistema de lavado de gases de estanque disolvedor varía entre 22 y 52%, extremadamente baja para este tipo de sistemas. Los resultados y condiciones de las mediciones realizadas durante el mes de abril 2009, se muestran a continuación en Figura 17 y se detallan en Anexo 4.



**Figura 17 Emisión de TRS estanque disolvedor abril 2009**

#### Medición Número 1:

La primera medición fue realizada en condiciones similares a las mediciones anteriores, con vacío mínimo en sistema de gases de estanque disolvedor, es decir maximizando tiempo de contacto gases y medio lavador y mayor tiro en hogar de caldera recuperadora, intentando evitar de esta manera que gases provenientes del hogar de caldera recuperadora alcancen estanque disolvedor y posteriormente sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 2:

La segunda medición fue realizada en condiciones con tiro mínimo en sistema de gases de estanque disolvedor y mayor vacío en hogar de caldera recuperadora, intentando evitar de esta manera que gases provenientes del hogar de caldera recuperadora alcancen estanque disolvedor y posteriormente sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. Pevio a la medición se detecta succión de gases por drenaje de separador de gotas, es decir un paso directo de gases desde estanque disolvedor hacia la chimenea, by paseando sistema de lavador de gases. Esto se produce debido a que drenaje pierde sello de agua en zona inferior. Por esta razón

se instala válvula de incomunicación para drenaje para cuantificar el real efecto de estos gases directos. El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 3:

La tercera medición fue realizada en condiciones con vacío mínimo en sistema de gases de estanque disolvedor con tiro normal en hogar de caldera recuperadora. En esta oportunidad se restringe al mínimo presión de vapor de atomización de fundido, buscando de esta forma minimizar las emisiones provocadas por esta acción. El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Medición Número 4:

La cuarta medición fue realizada en condiciones con tiro mínimo en sistema de gases de estanque disolvedor con tiro normal en hogar de caldera recuperadora. En esta oportunidad se restringe al mínimo presión de vapor de atomización de fundido, buscando de esta forma minimizar las emisiones provocadas por esta acción, se incomunica drenaje de separador de gotas para evitar paso directo de gases hacia chimenea. Las condiciones de esta medición corresponden a prácticamente la totalidad de acciones realizadas en las mediciones anteriores que pudieran provocar disminuciones de las emisiones de TRS. El resultado de la medición arrojó valores fuera de norma.

#### Mediciones Número 5, y 6:

Las quinta y sexta mediciones fueron realizadas en condiciones con tiro mínimo en sistema de gases de estanque disolvedor con tiro normal en hogar de caldera recuperadora. En esta oportunidad se restringe al mínimo presión de vapor de atomización de fundido, buscando de esta forma minimizar las emisiones provocadas por esta acción, se incomunica drenaje de separador de gotas para evitar paso directo de gases hacia chimenea. La principal modificación en estas mediciones radica en la incomunicación de ducto de gases de salida de estanque mezclador de cenizas. Este ducto de gases permite que los gases provenientes de la

mezcla del licor negro concentrado caliente con las cenizas, sean liberados a la atmósfera by paseando sistema de lavado de gases de estanque disolvedor, es decir se encuentran dirigidos directamente a la chimenea de estanque disolvedor. De esta forma y dada la revisión bibliográfica podrían provocar problemas de emisiones debido al alto contenido de MM en la mezcla de licor negro concentrado y cenizas.

Ambos resultados de las mediciones arrojaron valores fuera de norma.

#### **4.1.6 Mediciones realizadas en Mayo y Junio año 2009**

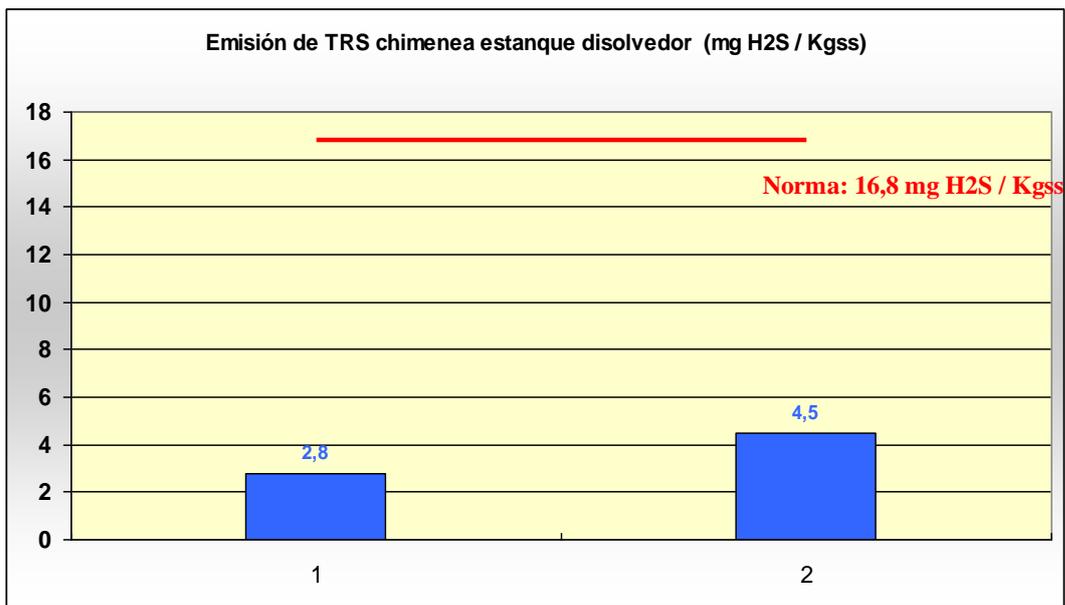
Posterior a las pruebas y mediciones realizadas durante los meses de marzo y abril del año 2009, comienza una revisión de otras áreas de fábrica, intentando visualizar posibles aportes externos de TRS como MM, DMS o DMDS. Es de esta forma que se llega al área de digestores y caustificación.

Durante el año 2007 se realiza una instalación de un lavador de gases no condensables concentrados (CNCG) en el área de caustificación, con licor blanco como medio de lavado, para tratar los gases provenientes del área de digestores y evaporadores. El licor blanco de alimentación del lavador de gases proviene de un clarificador de licor blanco y posterior al contacto con los gases retorna a un estanque mezclador previo a la clarificación del licor blanco y previo a la generación del licor blanco débil. De acuerdo a la revisión realizada a sistema de gases y licor blanco débil, bien podría ser éste una forma de captar TRS de alto peso como DMS o DMDS, manteniéndose en el licor blanco débil para posteriormente ser liberados en lavador de gases de estanque disolvedor (ZHANG et al). Estos compuestos de TRS no serían lavados de forma eficiente por el sistema de lavado de gases de estanque disolvedor.

Las mediciones de TRS de chimenea de estanque disolvedor realizadas durante los meses de mayo y junio del año 2009, se llevaron a cabo con las condiciones de operación estables y similar al mejor de los casos de las mediciones realizadas anteriormente, esto es presión controlada al mínimo recomendado de gases hacia lavador, minimización de entrada de aire falso al sistema de gases, licor blanco débil como medio lavador con pH controlado.

La diferencia principal con las mediciones realizadas anteriormente radica en no utilizar lavador de gases CNCG provenientes del área de evaporadores y digestores, al menos 48 horas antes de cada una de las mediciones. De esta forma podría ser aclarado el real efecto de este lavador de gases sobre el contenido de TRS en licor blanco débil.

Los resultados de las mediciones realizadas se muestran a continuación en Figura 18 y se detallan en Anexo 5.



**Figura 18 Emisión de TRS chimenea estanque disolvedor mayo y junio 2009**

De acuerdo con Anexo 5, las mediciones en estas condiciones arrojan valores bajos de emisión de TRS, dentro de la normativa actual vigente, desde sistema de lavado de gases de estanque disolvedor. Las emisiones medidas corresponden a un 17% y 27% del valor normativo límite.

## 5 Resultados de Análisis de TRS de Caldera Recuperadora de Planta Valdivia

### 5.1 Análisis de Resultados

#### 5.1.1 Tratamiento de Datos Junio 2010

Las variables consideradas para el análisis de emisiones de TRS en caldera recuperadora de Planta Valdivia (72 variables de entrada), se muestran en Tabla 6. La primera columna muestra el número de la variable de entrada, la segunda columna muestra una descripción de esta variable, la tercera columna muestra el TAG de la variable, asociada a sistema de control distribuido y programa de monitoreo y extracción de datos IP21 y la cuarta columna muestra la unidad de medida de la variable en cuestión. La primera fila corresponde a la variable temporal en este caso minutos, por lo que no se muestra ni TAG ni unidad de medida.

**Tabla 6 Variables consideradas en análisis de Planta Valdivia**

Variable	Descripción	TAG	Unidad
1	Minuto		
2	Flujo aire primario	VAL352FIC202	Nm3/s
3	Temperatura Aire Primario	VAL352TI206	°C
4	Presión Aire Primario Ingreso a Caldera	VAL352PI208A	kPa
5	Presión Aire Primario Ingreso a Caldera	VAL352PI208B	kPa
6	Flujo aire Secundario Inf.	VAL352FIC217	Nm3/s
7	Temperatura Aire Sec. Inferior	VAL352TI216	°C
8	Presión Aire Sec. Inf. Ingreso a Caldera	VAL352PI218A	kPa
9	Presión Aire Sec. Inf. Ingreso a Caldera	VAL352PI218B	kPa
10	Flujo aire Secundario Sup.	VAL352FIC221	Nm3/s
11	Temperatura Aire Sec. Sup.	VAL352TI216	°C
12	Presión Aire Sec. Sup. Ingreso a Caldera	VAL352PI222A	kPa
13	Presión Aire Sec. Sup. Ingreso a Caldera	VAL352PI222B	kPa
14	Flujo aire Terciario	VAL352FIC236	Nm3/s

15	Temperatura Aire Terciario	VAL352TI235	°C
16	Presión Aire Terciario Ingreso a Caldera	VAL352PI237A	kPa
17	Presión Aire Terciario Ingreso a Caldera	VAL352PI237B	kPa
18	Flujo gases estanque disolvedor	VAL352FIC9202	Nm3/s
19	Presión gases estanque disolvedor	VAL352PI9116	kPa
20	Flujo gases estanque mix	VAL352FI772	Nm3/s
21	Presión gases estanque mix	VAL352PI775	kPa
22	Flujo gases DNCG a caldera	VAL352FIC1669	Nm3/s
23	Flujo Llegada de Licor Negro a Caldera	VAL352FI433	l/s
24	Temperatura Llegada de Licor Negro a Caldera	VAL352TI430	°C
25	Presión Llegada de Licor Negro a Caldera	VAL352PIC437	MPa
26	% Solido Promedio Llegada a Caldera	VAL352DI435	%
27	Presión Licor Pared Posterior. Ingreso a Caldera	VAL352PIC441	Mpa
28	Presión Licor Pared Izquierda. Ingreso a Caldera	VAL352PIC442	Mpa
29	Presión Licor Pared Frontal. Ingreso a Caldera	VAL352PIC443	Mpa
30	Presión Licor Pared Derecha. Ingreso a Caldera	VAL352PIC444	Mpa
31	Temperatura Interior Hogar	VAL352TI306A	°C
32	Temperatura Interior Hogar	VAL352TI306B	°C
33	Flujo Retorno licor Negro	VAL352FIC445	l/S
34	Presión salida de gases estanque disolvedor	VAL352PIC751	kpa
35	Temperatura salida de gases estanque disolvedor	VAL352TI758	°C
36	Presión interior scrubber estanque disolvedor	VAL352PDI9209	kpa
37	Temperatura gases salida scrubber disolvedor	VAL352TI752	°C
38	Temperatura gases estanque disolvedor entrada de caldera	VAL352TI9208	°C
39	Presión colector de gases DNCG entrada de caldera	VAL352PI1674	kpa
40	Temperatura entrada de gases DNCG	VAL352TIC1659	°C
41	Flujo aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352FIC221	Nm3/s
42	Temperatura aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352TI216	°C
43	Presión aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352PI222A	kpa
44	Presión aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352PI222B	kpa
45	Flujo gases NCG a caldera	VAL352FI804	Nm3/s
46	Presión entrada de gases NCG (quemador de	VAL352PIC812	kpa

gases)

47	Temperatura entrada de gases NCG	VAL352TI820	°C
48	Flujo de metanol quemador de metanol	VAL352FIC828	kg/s
49	Presión metanol quemador de metanol	VAL352PI831	kpa
50	Presión metanol quemador de metanol	VAL352PIC826	kpa
51	Flujo de petróleo 6 quemador de NCG	VAL352FIC823	kg/s
52	Presión de petróleo 6 quemador de NCG	VAL352PIC822	kpa
53	Flujo petróleo quemadores de carga	VAL352FIC681	kg/s
54	Presión petróleo quemadores de carga	VAL352PIC682	Mpa
55	Flujo petróleo quemadores de partida	VAL352FIC653	kg/s
56	Presión petróleo quemadores de partida	VAL352PIC654	Mpa
	Diferencial de presión lado superior banco		
57	generador	VAL352PDI312A	kg/s
58	Temperatura lado superior banco generador	VAL352TI315A	°C
	Diferencial de presión lado inferior banco		
59	generador	VAL352PDI312B	kpa
60	Temperatura lado inferior banco generador	VAL352TI315B	°C
61	Diferencial de presión lado superior Eco 2	VAL352PDI313A	kpa
62	Temperatura lado superior Eco 2	VAL352TI316A	°C
63	Diferencial de presión lado inferior Eco 2	VAL352PDI313B	kpa
64	Temperatura lado inferior Eco 2	VAL352TI316B	°C
65	Diferencial de presión lado superior Eco 1	VAL352PDI314A	kpa
66	Temperatura lado superior Eco 1	VAL352TI317A	°C
67	Diferencial de presión lado inferior Eco 1	VAL352PDI314B	kpa
68	Temperatura lado inferior Eco 1	VAL352TI317B	°C
69	Presión hogar de caldera	VAL352PIC302	kpa
70	Oxígeno 1	VAL352AI318A	%
71	Oxígeno 2	VAL352AI318B	%
		VAL352SOLIDOS	
72	Solido Seco quemado	CR	Kg/S
73	Sulfidez licor blanco	-	%
74	TRS	VAL352AI1424	ppm

### **5.1.1.1 Análisis de Datos**

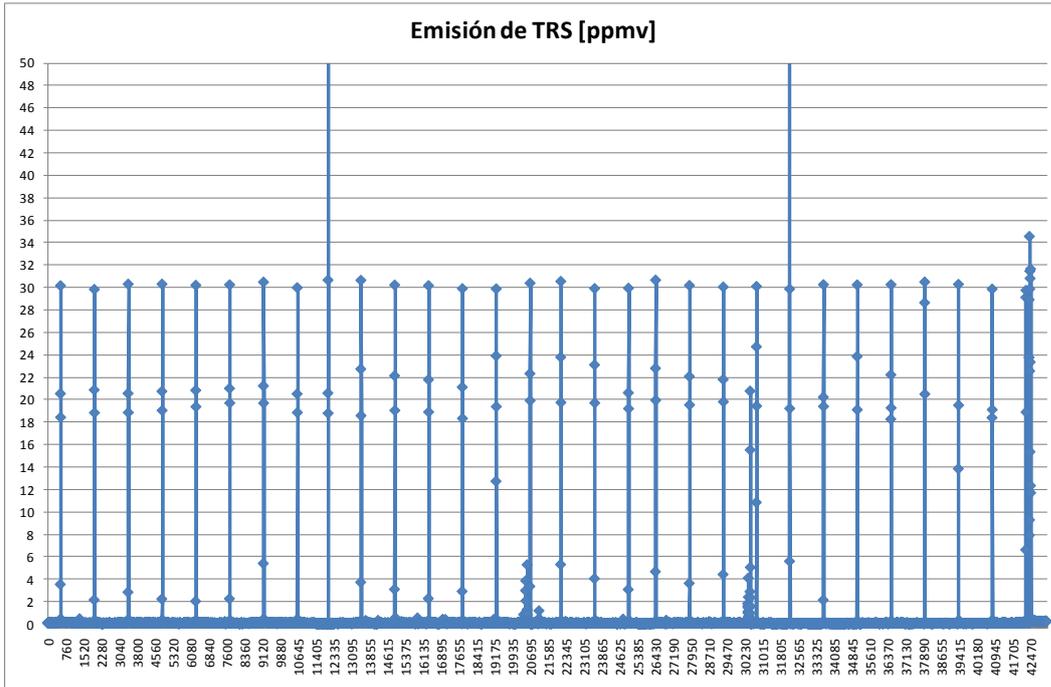
Para el análisis de datos, en primer lugar se tiene una etapa de filtrado de datos que no corresponden a datos reales de emisión. Posterior a este filtrado de datos en etapa de selección de candidatas a regresoras, el análisis se divide en 3 períodos, el primero considera la totalidad del mes de junio 2010, el segundo considera las últimas 53 horas y 10 minutos del mes de junio 2010 (últimos 550 datos extraídos). Este último periodo se considera debido a un leve incremento en la emisión de TRS que podría permitirnos establecer de mejor manera la variable que influyó directamente esta variación. El tercer periodo considera la totalidad de datos del año 2010 con datos de sulfidez medida en laboratorio.

### **5.1.1.2 Filtrado de Datos**

Como primera etapa del proceso de filtrado de datos del mes de junio 2010 se eliminan las variables que tienen una evidente falla en la señal o falta de señal en el sistema de extracción de datos IP21.

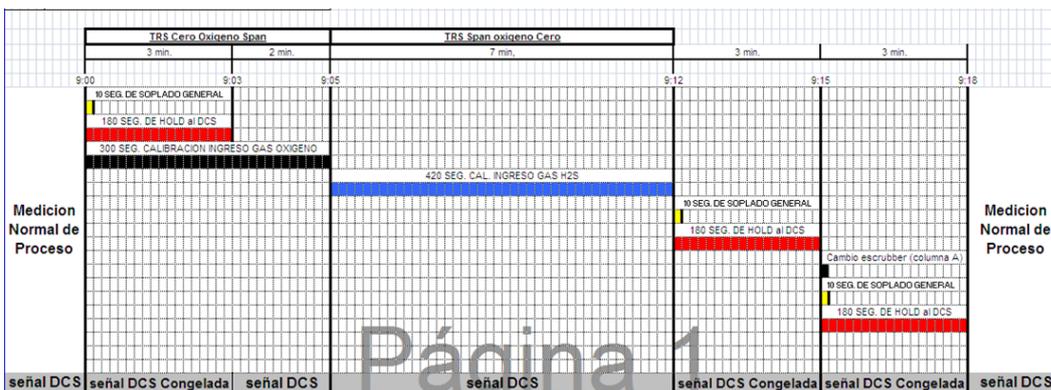
Luego son eliminados los datos de emisiones de TRS con valores negativos, que implica una falla en la señal desde el equipo de medición hacia el sistema de control distribuido o desde éste último hacia el sistema de extracción y monitoreo de datos IP21.

Una vez retirados los datos negativos, se obtiene una serie de datos de emisión de TRS en chimenea de caldera recuperadora “brutos” como se muestra en Figura 19. Estos datos se consideran como el 100% de los datos para análisis. Etapas posteriores implica una disminución del porcentaje de datos considerados en función de este porcentaje inicial.



**Figura 19 Emisión de TRS en bruto [ppmv]**

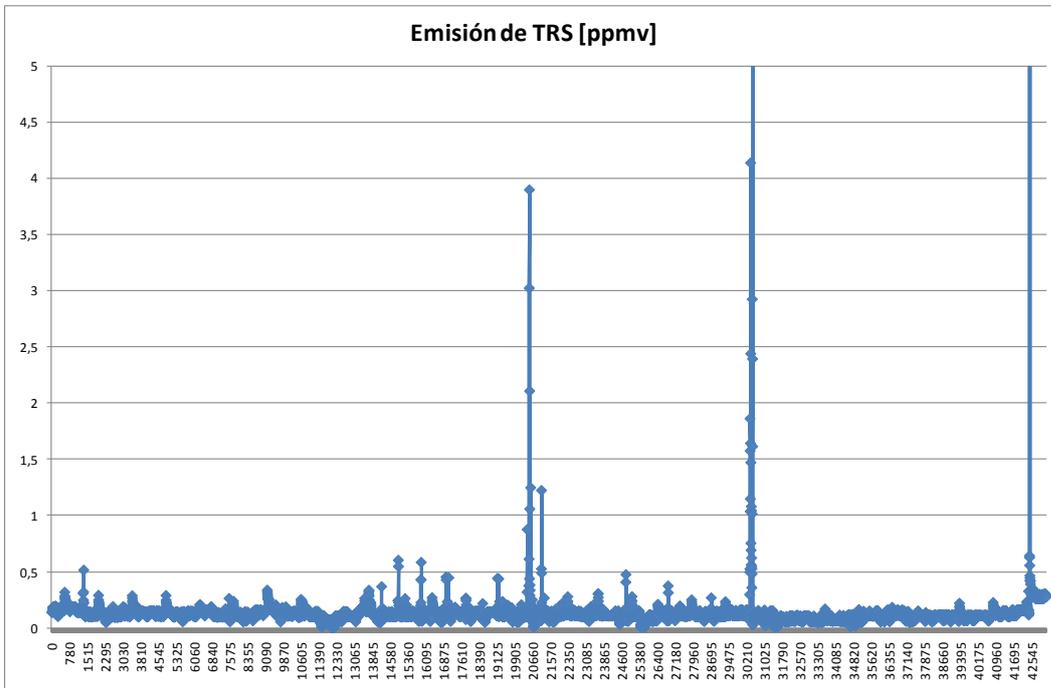
Si bien se distinguen algunas inestabilidades de las emisiones durante períodos, se muestra además la calibración automática que realiza el sistema por un período de 18 minutos en forma diaria. Estas calibraciones se generan desde las 09:00 Hrs hasta las 09:18 Hrs, en la secuencia que se muestra en Figura 20.



**Figura 20 Calibración Medición de TRS**

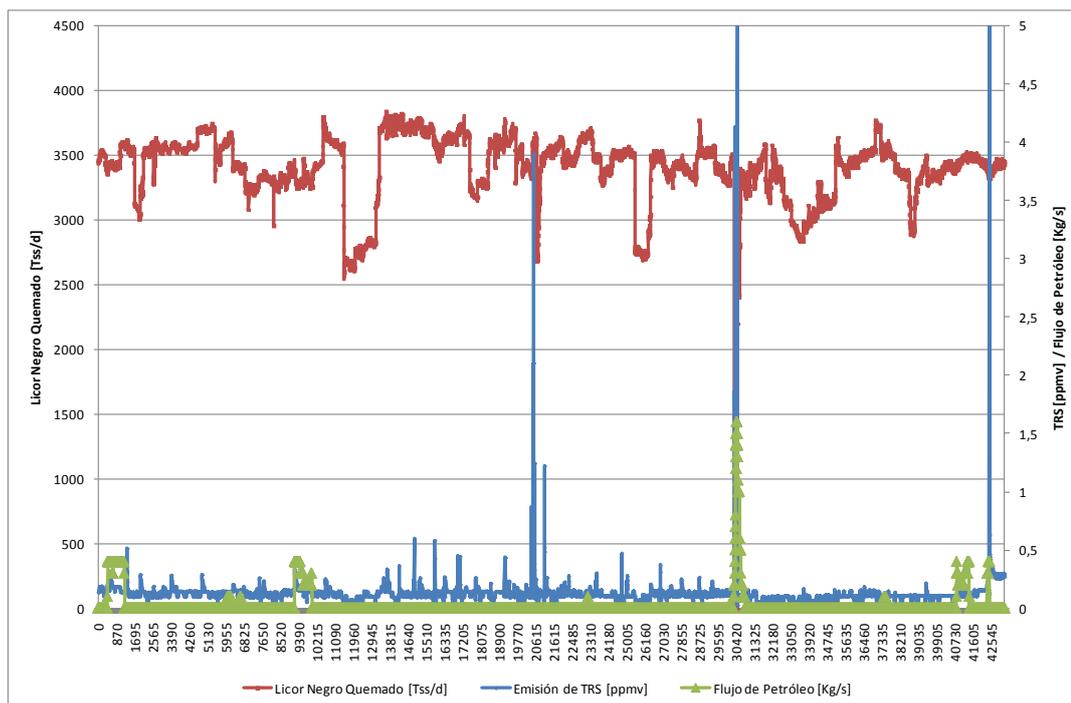
Considerando un criterio conservador ante posibles problemas en la calibración o diferencias horarias entre el sistema de control distribuido (DCS) y el sistema de extracción de datos IP21, se eliminan datos entre las 08:50 Hrs hasta las

09:30 Hrs, ambos puntos incluidos, de cada uno de los días del análisis del mes. Los datos obtenidos posteriores a este filtro se muestran en Figura 21.



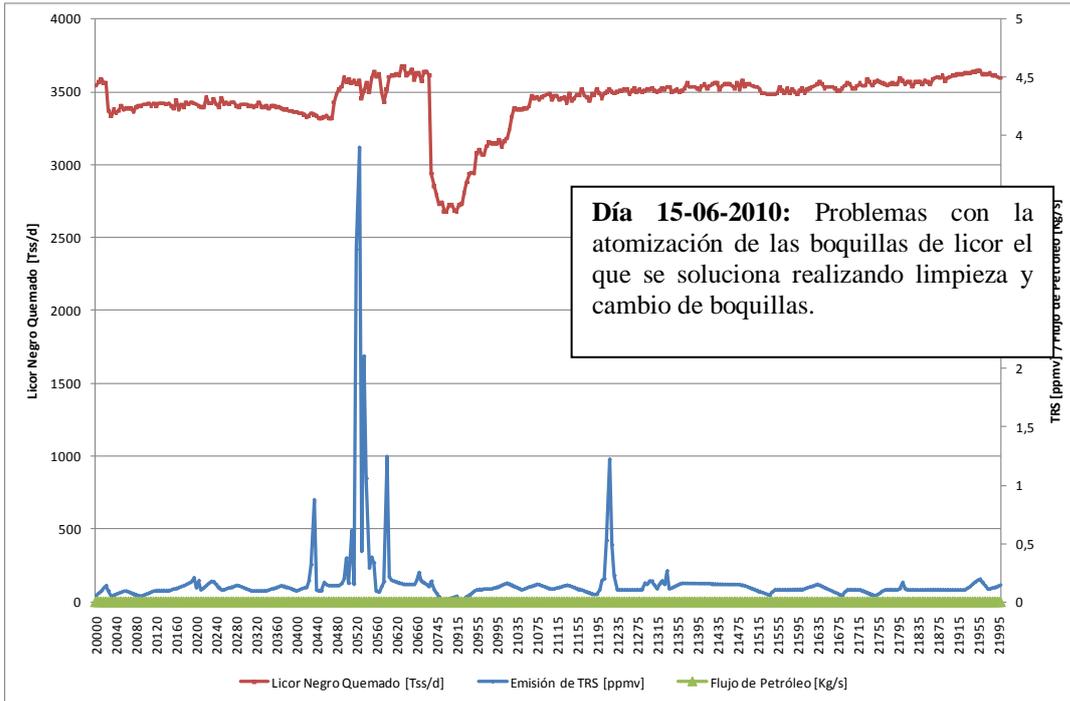
**Figura 21 Emisión de TRS posterior a primer filtro de datos**

Como se aprecia en Figura 21, se tienen 3 eventos con valores de TRS mayores a 1 ppmv, lo que muestra la estabilidad en la operación de caldera recuperadora de Planta Valdivia. Si se grafica el licor negro quemado en caldera como toneladas secas quemadas en forma diaria (Figura 22), se puede observar que para los dos primeros eventos de mayor valor de TRS se muestra una disminución brusca en el licor negro quemado desde un valor en torno a 3500 Tss/d hasta un valor en torno a 2700 Tss/d para el primer caso y desde un valor en torno a 3400 Tss/d hasta un valor de 0 Tss/d para el segundo caso. El segundo caso indica una inestabilidad mayor en caldera recuperadora, que implica además uso de quemadores de petróleo, tanto de carga como quemadores de partida. Para el último punto se observa la puesta en servicio de quemadores de petróleo sin embargo con un menor flujo comparado con el segundo caso.

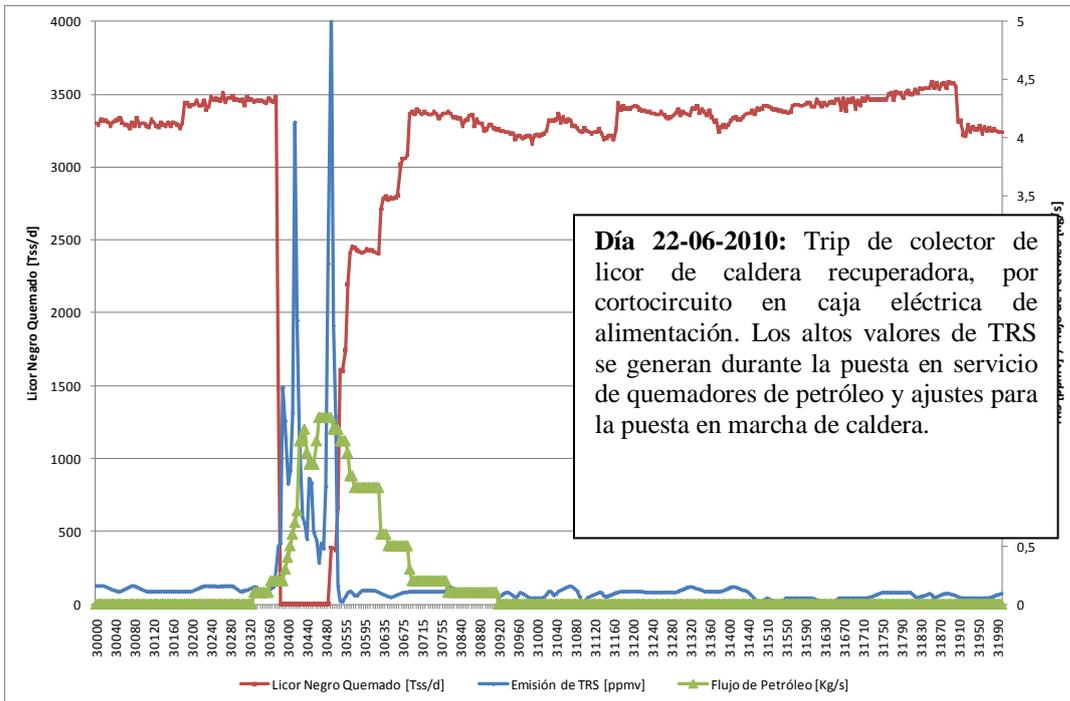


**Figura 22 Sólidos secos quemados y emisión de TRS**

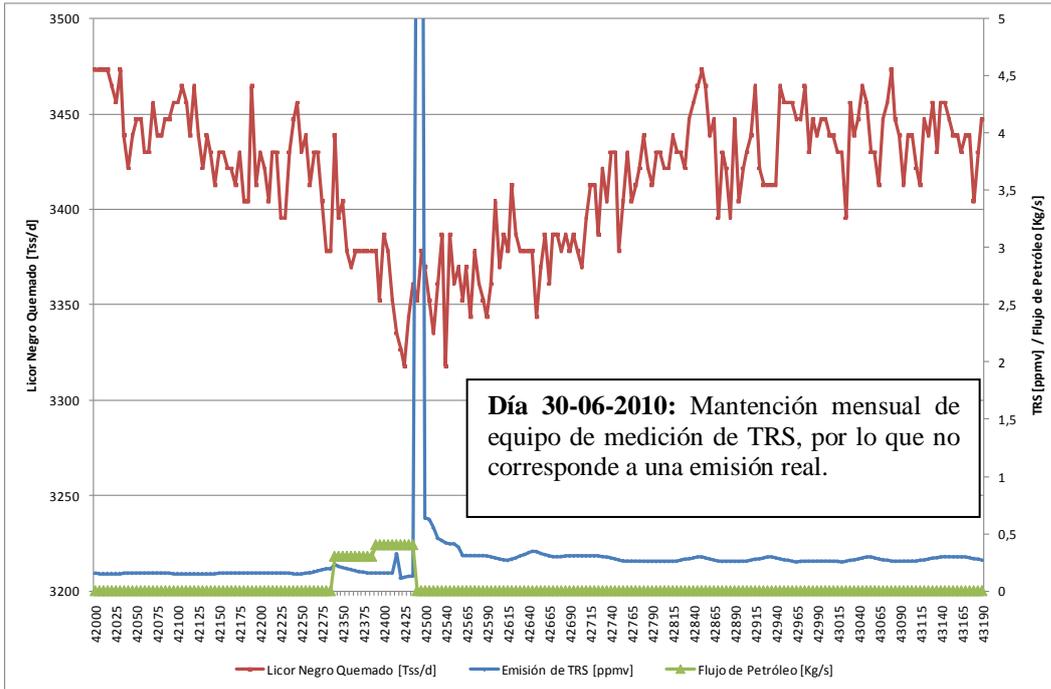
De acuerdo a la información de proceso obtenida a través del historial de eventos de caldera recuperadora, las causas de estos tres eventos con mayores valores de emisión de TRS se muestran con mayores detalles en Figura 23, Figura 24 y Figura 25.



**Figura 23 Emisión de TRS día 15/06/2010**

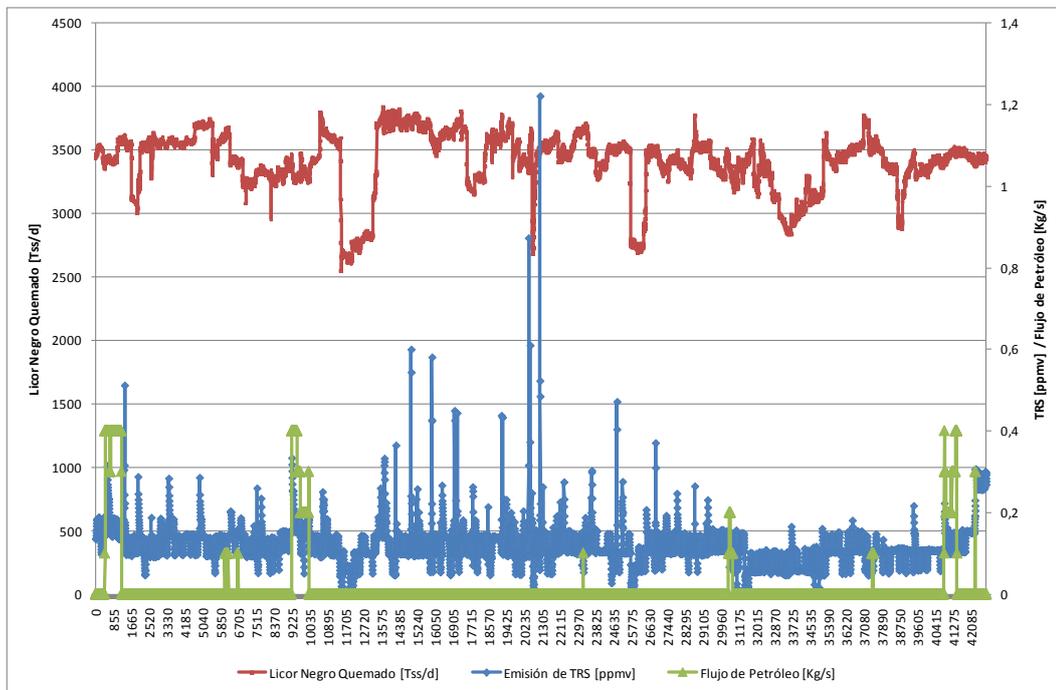


**Figura 24 Emisión de TRS día 22-06-2010**



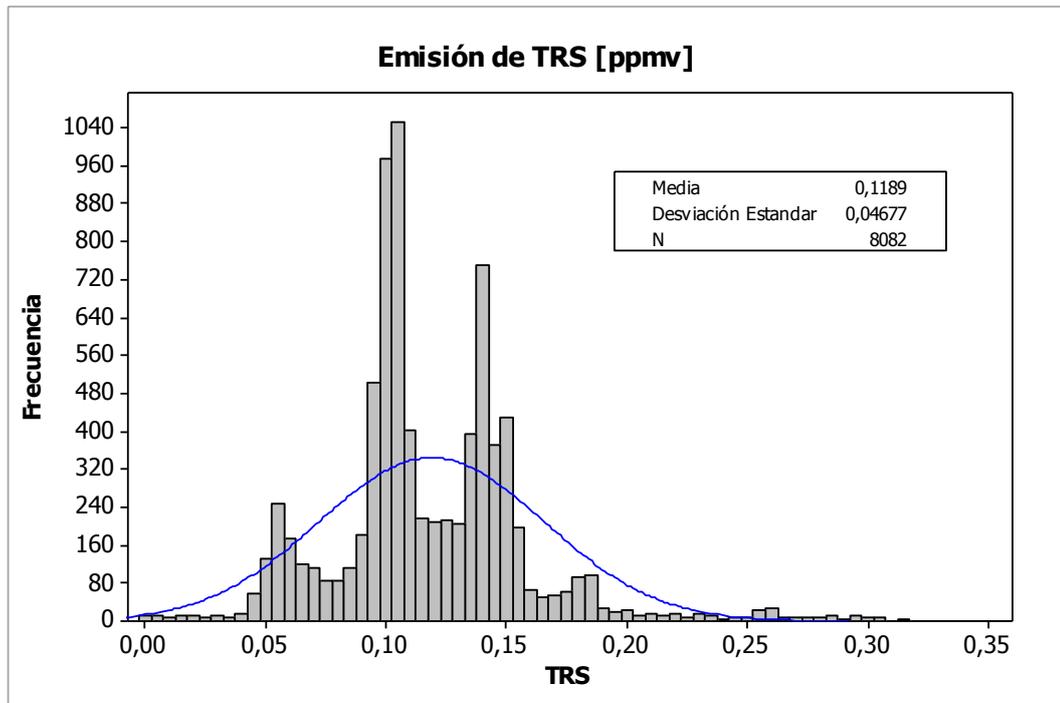
**Figura 25 Emisión de TRS día 30-06-2010**

En los tres casos anteriores se filtran los valores para el análisis posterior. Las emisiones de TRS posterior a la etapa de filtrado de datos se muestran en Figura 26.



**Figura 26 Emisión de TRS posterior a filtrado de datos**

El histograma de la variable de salida, emisión de TRS, muestra una media posterior a la etapa de filtrado de datos de 0.1189 ppmv con una desviación de 0.04677 ppmv considerando un número de muestras igual a 8082.



**Figura 27 Histograma TRS posterior a filtrado de datos**

De acuerdo con la cantidad inicial de datos extraídos desde IP21 y realizando este primer proceso de filtrado se mantienen 8082 datos de un total de 8639 datos lo que corresponde a una eliminación de un 6,45 % de los datos extraídos. Es decir permanece un 93,55% de los datos inicialmente considerados para el análisis.

### 5.1.1.3 Correlación de Variables

Considerando como primera aproximación, el cuadrado de coeficiente de correlación de Pearson,  $R^2$ , que corresponde a la proporción de la varianza de una serie temporal atribuible a la varianza de otra serie temporal, a través de función de Excel, relacionando las distintas variables de entrada con variables de salida TRS, posterior al filtrado de datos, y graficando en orden de mayor a menor, tenemos que las variables con mayor influencia sobre la emisión de TRS corresponden a las temperaturas y flujos asociados a aire primario y aire secundario, sólidos secos

quemados, oxígeno, temperatura y flujo de gases no condensables concentrados (NCG) y sulfidez del licor blanco, como se muestra en Figura 28.

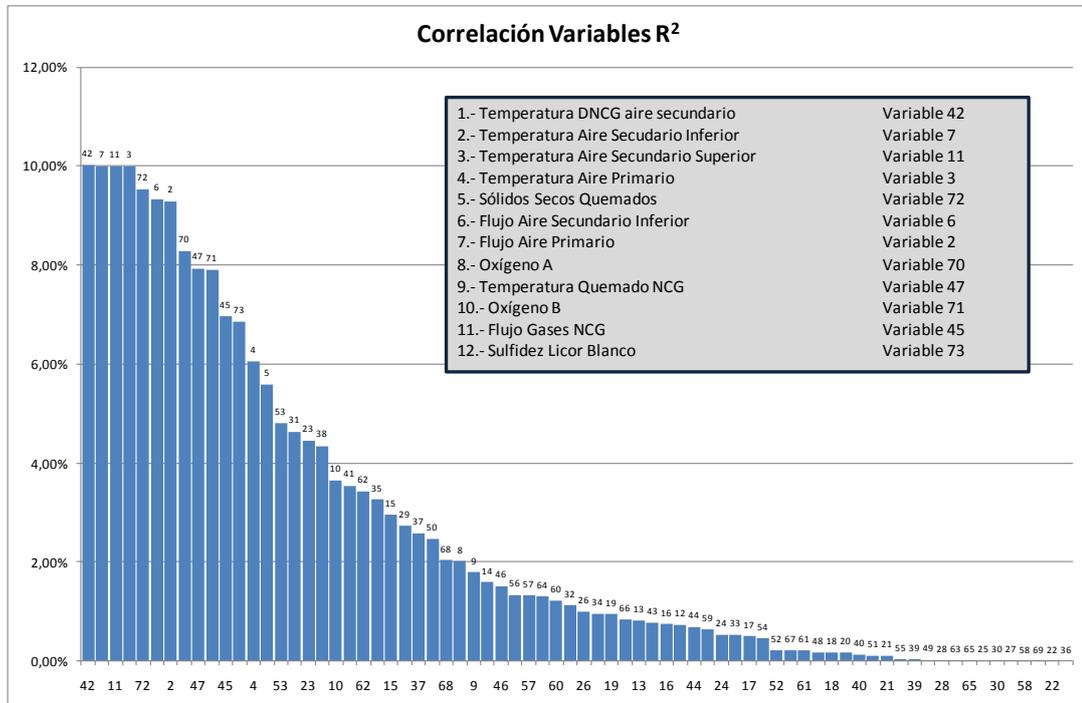


Figura 28 Correlación de variables junio 2010

Cabe destacar que la sulfidez del licor blanco es una variable medida en laboratorio, teniendo disponibles solo 120 datos en el mes de junio respecto a los sobre 8000 datos del resto de las variables y que teóricamente al aumentar debería aumentar la relación S/Na generando una mayor cantidad de compuestos azufrados oxidados o reducidos.

### 5.1.1.4 Exclusión de Outliers

Después de la exclusión de datos con pérdida de señal, los datos restantes se normalizan a través de módulo de Inferator asociado a la exclusión de outliers. Este modulo permite al usuario escoger las variables más adecuadas para la aplicación de identificador de Hampel. A través de una rutina auxiliar el programa exhibe los gráficos característicos de los límites de corte para todas las variables, dejando a cargo del usuario la elección de aquellas sobre las cuales será aplicado el

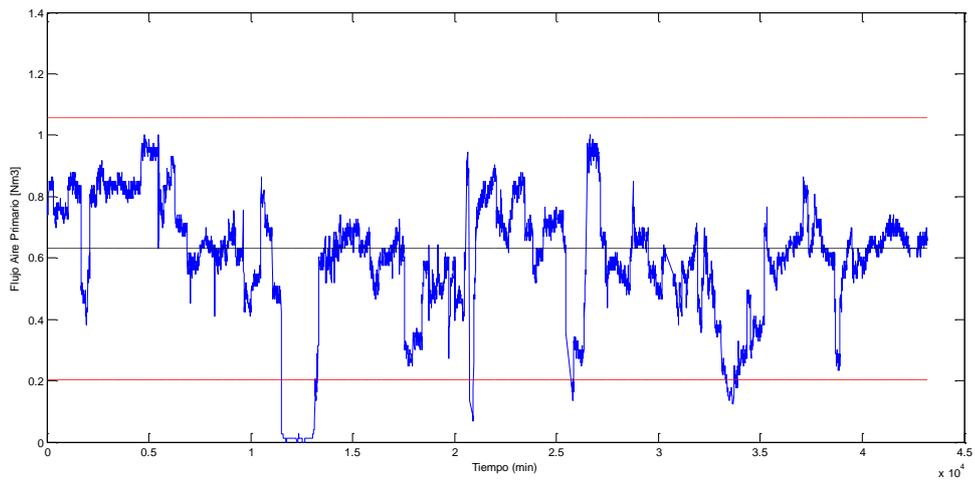
identificador. Esta decisión se basa en el conocimiento del proceso, excluyendo datos que contengan un alto grado de desviación con respecto al valor normal, datos que presenten falla en la medición o datos puntualmente presentados como fuera de rango. Previo a la elección de las variables candidatas a la aplicación de identificador de Hampel, se realiza un análisis gráfico de todas las variables para visualizar la cantidad de probables outliers y estabilidad de cada una de las variables en función del tiempo.

Las variables elegidas para la aplicación de identificador de Hampel se muestran a continuación en Tabla 7.

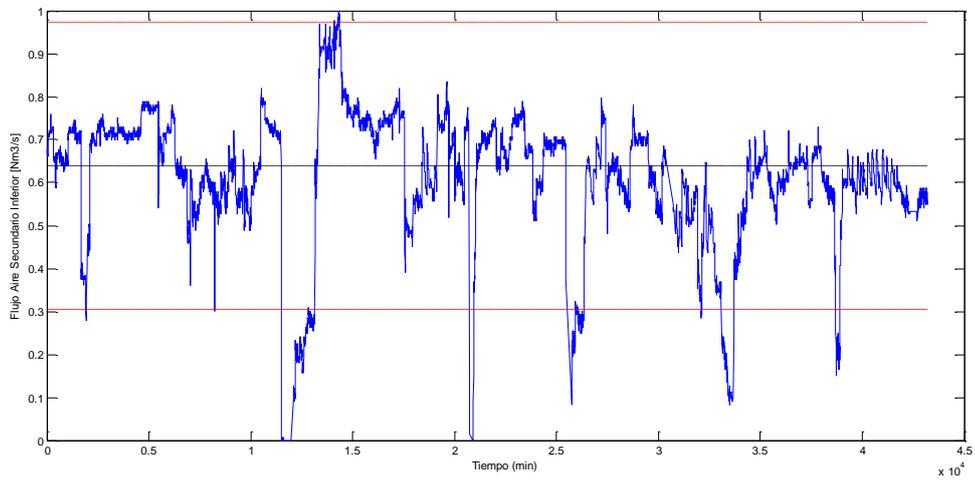
**Tabla 7 Variables seleccionadas para exclusión de outliers Junio 2010**

<b>Variable</b>	<b>Descripción</b>	<b>TAG</b>	<b>Unidad</b>
2	Flujo aire primario	VAL352FIC202	Nm3/s
6	Flujo aire Secundario Inferior.	VAL352FIC217	Nm3/s
14	Flujo aire Terciario	VAL352FIC236	Nm3/s
15	Temperatura Aire Terciario	VAL352TI235	°C
22	Flujo gases DNCG a caldera	VAL352FIC1669	Nm3/s
26	% Solido Promedio Llegada a Caldera	VAL352DI435	%
45	Flujo gases NCG a caldera	VAL352FI804	Nm3/s
72	Solido Seco quemado	VAL352SOLIDOSCR	Kg/S

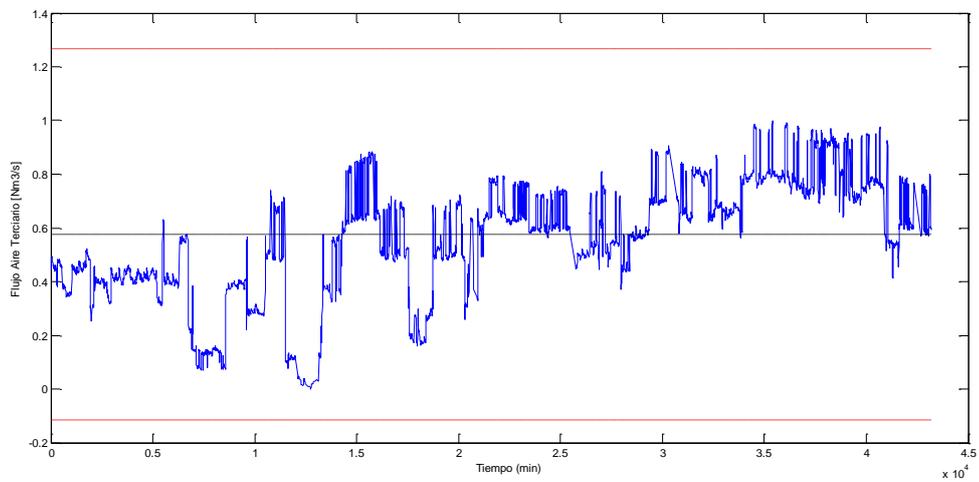
Los gráficos asociados a cada una de estas variables se muestran en Figura 29 a Figura 36.



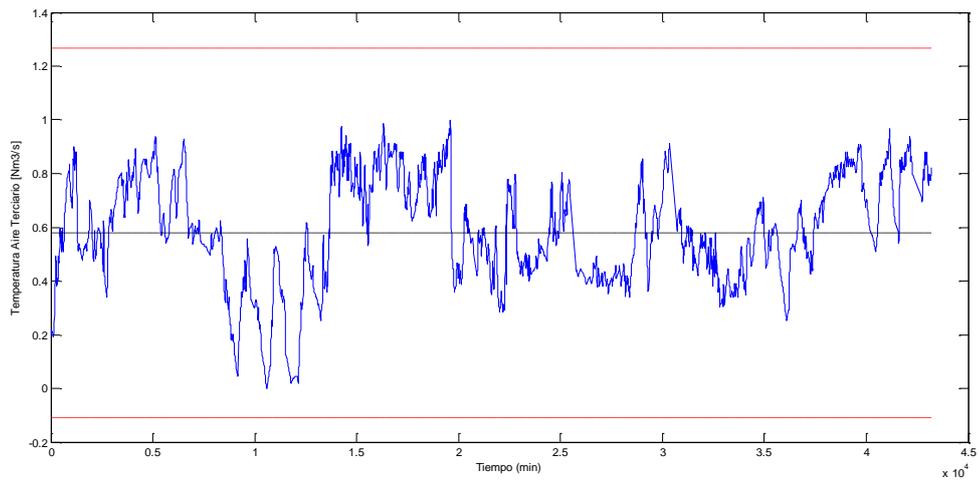
**Figura 29 Flujo de Aire Primario (exclusión de outliers)**



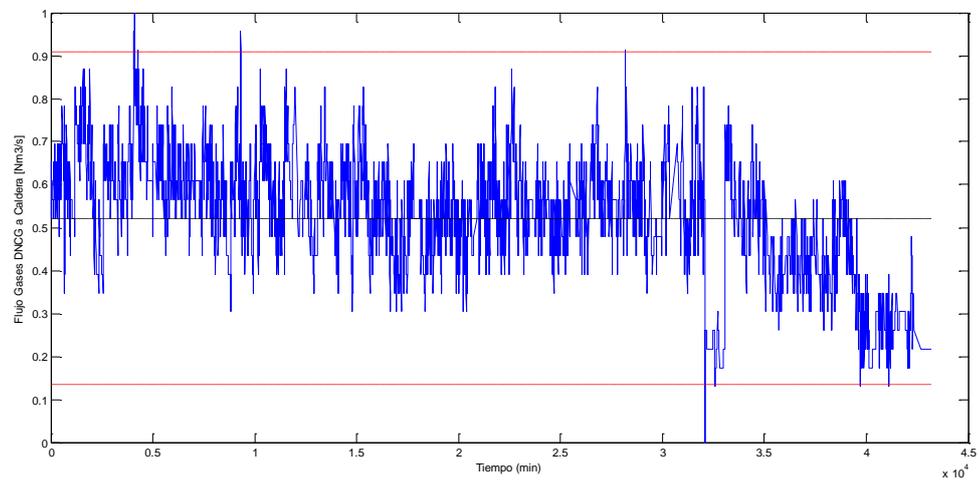
**Figura 30 Flujo Aire Secundario Inferior (exclusión de outliers)**



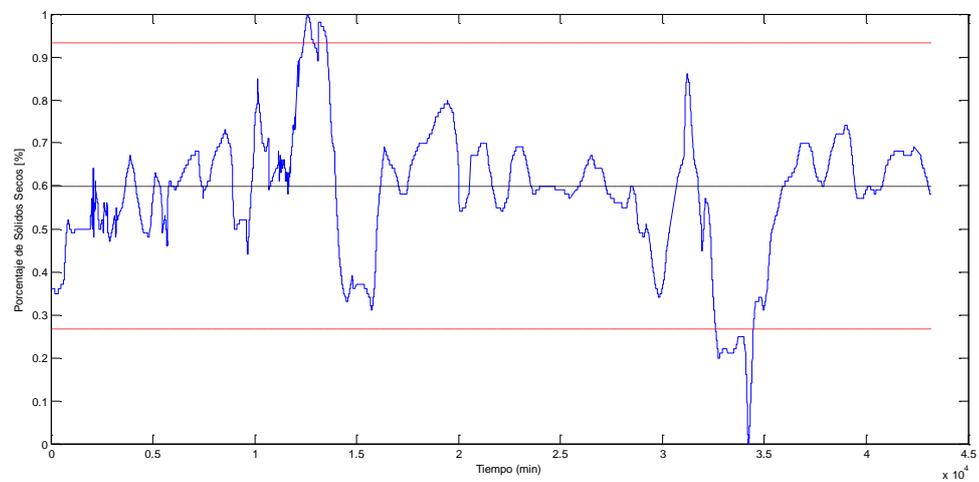
**Figura 31 Flujo de Aire Terciario (exclusión de outliers)**



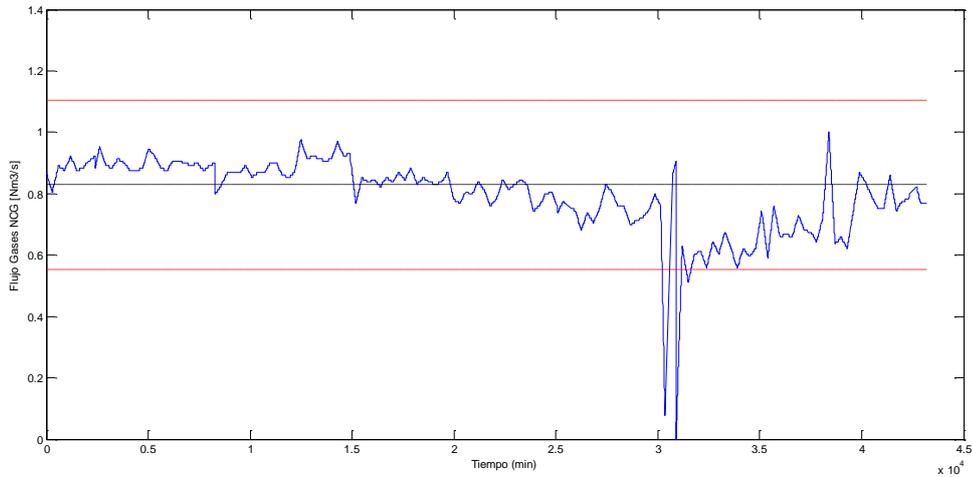
**Figura 32 Temperatura Aire Terciario (exclusión de outliers)**



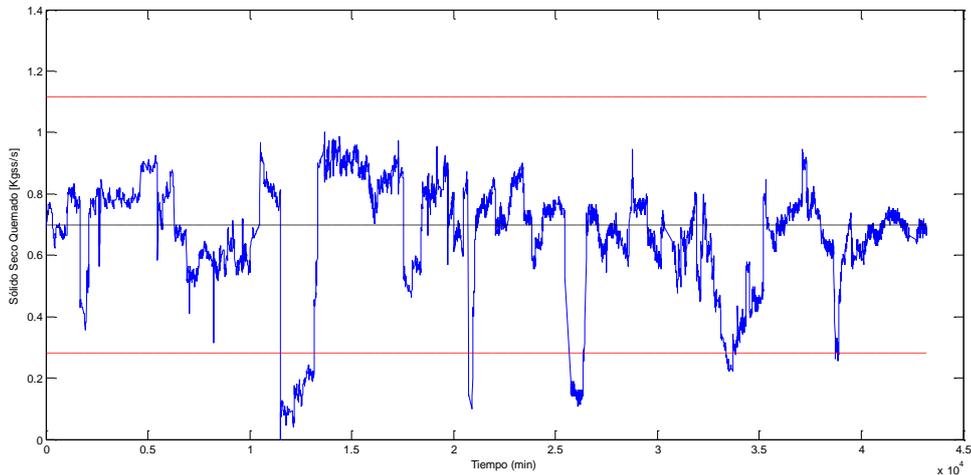
**Figura 33 Flujo de Gases DNCG a Caldera (exclusión de outliers)**



**Figura 34 Porcentaje de Sólidos Quemados (exclusión de outliers)**



**Figura 35 Flujo Gases NCG a Caldera (exclusión de outliers)**



**Figura 36 Sólidos Secos Quemados (exclusión de outliers)**

Debido a la aplicación de identificador de Hampel para la exclusión de outliers se tiene un filtrado de datos de un 13.29% con respecto a la cantidad inicial de datos previos a la exclusión, es decir la cantidad total de datos posterior a la exclusión de outliers corresponde a un 81.12% (7008 datos) de los datos inicialmente extraídos desde IP21 (8639 datos). La variable de salida, emisión de TRS, posterior a la exclusión de outliers se muestra en Figura 37.

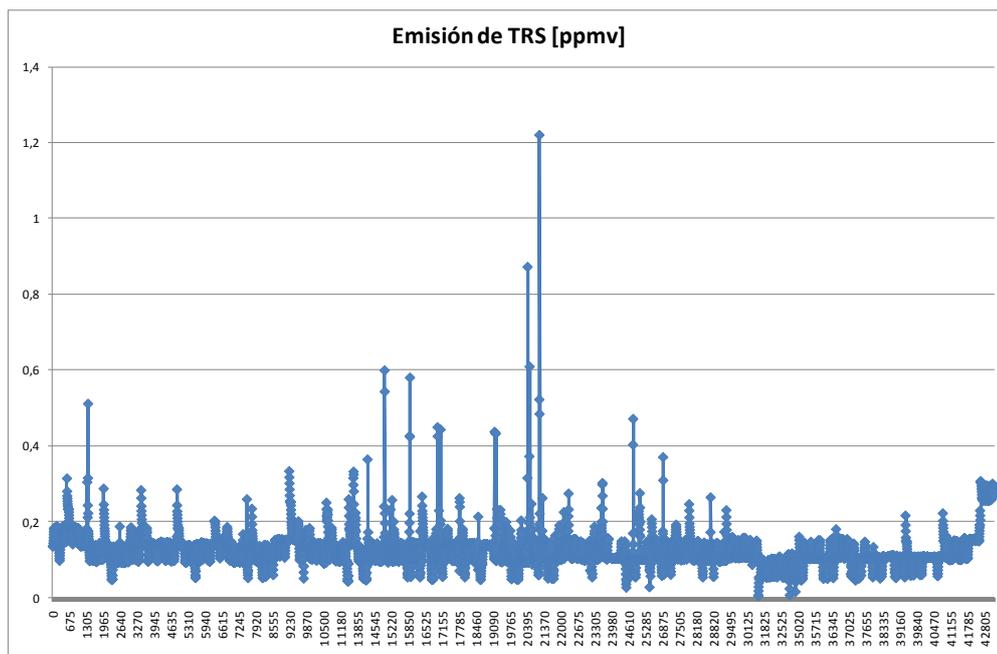
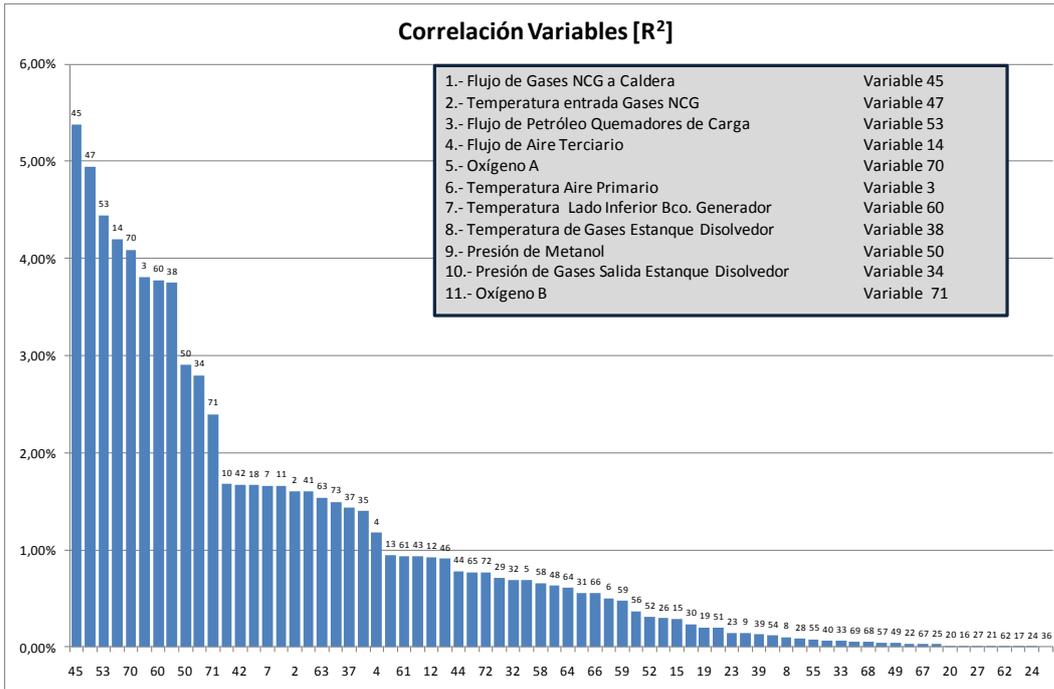


Figura 37 Emisión de TRS posterior a exclusión de outliers Junio 2010

### 5.1.1.5 Selección de Variables Regresoras Totalidad del mes de Junio 2010

La selección de las variables regresoras se realiza utilizando Excel, identificando las variables con una mayor correlación respecto a la variable de salida TRS, de acuerdo a la experiencia de Planta Valdivia como también de acuerdo a la literatura. La correlación  $R^2$  se muestra en Figura 38 .



**Figura 38 Correlación de variables para selección de regresoras**

De acuerdo a Figura 38, las variables en general tienen una baja correlación respecto a la emisión de gases TRS, con los mayores valores en torno a  $R^2=5\%$ . En esta figura además se muestran las variables con un  $R^2$  entre 2% - 6%. Con respecto al flujo de gases NCG a caldera, éstos contienen una gran cantidad de compuestos azufrados en una alta concentración como se discutió en capítulos previos. Es sabido además que principalmente durante las puestas en servicio de los quemadores de petróleo los valores de TRS tienden a aumentar, principalmente debido al cambio en la combustión del hogar tanto por el petróleo como por el ajuste de aires de combustión necesario para el quemado y además por el aporte de azufre del mismo petróleo. El flujo de aire terciario tiende a ser la herramienta operativa más rápida para el control de las emisiones de TRS. Esto radica en la rápida respuesta que tiene en la oxidación de los compuestos azufrados reducidos que salen del hogar. Existe sin embargo un límite de presión y flujo que traspasándose se genera un efecto chimenea generando una cortina de aire anormal y por lo tanto perjudicando la buena operación de la caldera en cuanto a emisiones de gases y material particulado. El oxígeno tiende a ser afectado en la misma manera que los gases TRS ante problemas en el hogar de caldera. Ante una baja cama, baja temperatura del hogar o puesta en servicio de quemadores de petróleo, el oxígeno residual medido tiende a aumentar a valores sobre el rango normal de trabajo.

Como candidatas a regresoras para un análisis más fino en Matlab se seleccionan las variables con un  $R^2$  mayor a 1%. Si bien tiene un  $R^2$  de 0.77% se selecciona además la variable sólidos secos quemados para analizar la incidencia de la carga de caldera sobre las emisiones. El número total de estas variables es de 24 que corresponde a un 33 % del total de variables de entrada (sin considerar variable 1 que corresponde al tiempo). Estas se muestran en Tabla 8.

**Tabla 8 Candidatas a regresoras de totalidad de Junio 2010**

<b>Variable</b>	<b>Descripción</b>	<b>TAG</b>	<b>Unidad</b>
2	Flujo aire primario	VAL352FIC202	Nm3/s
3	Temperatura Aire Primario	VAL352TI206	°C
4	Presión Aire Primario Ingreso a Caldera	VAL352PI208A	kPa
7	Temperatura Aire Sec. Inferior	VAL352TI216	°C
10	Flujo aire Secundario Sup.	VAL352FIC221	Nm3/s
11	Temperatura Aire Sec. Sup.	VAL352TI216	°C
14	Flujo aire Terciario	VAL352FIC236	Nm3/s
18	Flujo gases estanque disolvedor	VAL352FIC9202	Nm3/s
34	Presión salida de gases estanque disolvedor	VAL352PIC751	kpa
35	Temperatura de gases estanque disolvedor	VAL352TI758	°C
37	Temperatura gases salida scrubber disolvedor	VAL352TI752	°C
38	Temperatura gases estanque disolvedor entrada de caldera	VAL352TI9208	°C
41	Flujo aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352FIC221	Nm3/s
42	Temperatura aire secundario entrada de gases DNCG	VAL352TI216	°C
45	Flujo gases NCG a caldera	VAL352FI804	Nm3/s
47	Temperatura entrada de gases NCG	VAL352TI820	°C
50	Presión metanol quemador de metanol	VAL352PIC826	kpa
53	Flujo petróleo quemadores de carga	VAL352FIC681	kg/s
60	Temperatura lado inferior banco generador	VAL352TI315B	°C
63	Diferencial de presión lado inferior Eco 2	VAL352PDI313B	kpa
70	Oxígeno 1	VAL352AI318A	%
71	Oxígeno 2	VAL352AI318B	%
		VAL352SOLIDOSC	
72	Solido Seco quemado	R	Kg/S
73	Sulfidez licor blanco	-	%

### 5.1.1.6 Selección de Variables Regresoras Fin mes de Junio 2010

Como se comentó inicialmente se considera el último período del mes de junio 2010 para un análisis más detallado de la causa del leve aumento en emisión de TRS producido. Considerando el cuadrado de coeficiente de correlación de Pearson,  $R^2$  a través de función de Excel, relacionando las distintas variables de entrada con variables de salida TRS, con outliers ya excluidos y graficando en orden de mayor a menor, tenemos que las variables con mayor influencia sobre la emisión de TRS corresponden a presión y flujo de quemador de metanol, flujo de aire secundario superior e ingreso de DNCG, presión aire secundario inferior y temperatura superior del primer economizador, como se muestra en Figura 39. Las variables presión y flujo de quemador de metanol, flujo de aire secundario superior y flujo de aire secundario en punto de ingreso de DNCG hacia aire secundario tienen valores de  $R^2$  por sobre 60%.

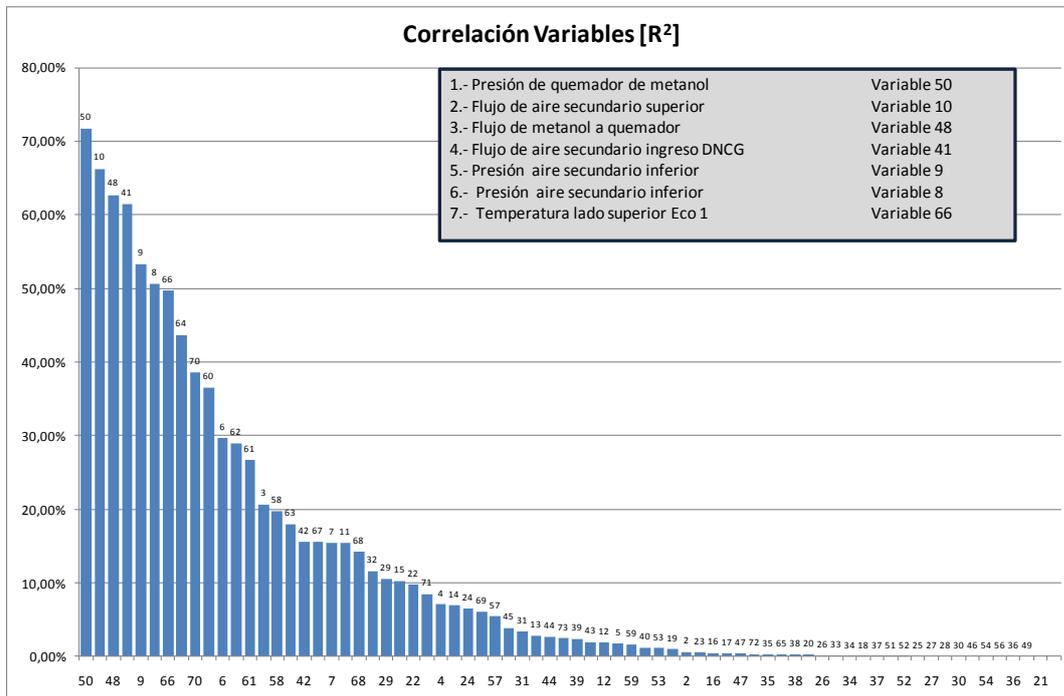


Figura 39 Correlación de variables último periodo de junio 2010

De acuerdo a estos resultados, nos indica la influencia que tendría el metanol en el proceso de combustión del hogar de caldera recuperadora. Si bien los valores de TRS no aumentaron a valores significativos, se produce un efecto cuando se

quemado de metanol dependiendo además de la presión de quemado de éste. El flujo de aire secundario superior nos indica la influencia que tiene este nivel de aire en las reacciones que se generan en el hogar de caldera recuperadora específicamente en este caso en las emisiones de TRS. El flujo de aire secundario superior en punto de ingreso de gases de DNCG puede considerarse como la misma variable que para el flujo de aire secundario al ingreso de caldera por lo que solo se considerará en análisis esta última variable.

Como candidatas a regresoras en este período, para un análisis más fino en Matlab se seleccionan las variables con un  $R^2$  mayor 60. El número total de estas variables es de 3 que corresponde a poco más de 4 % del total de variables de entrada (sin considerar variable 1 que corresponde al tiempo). Estas se muestran en Tabla 9.

**Tabla 9 Candidatas a regresoras último periodo Junio 2010**

<b>Variable</b>	<b>Descripción</b>	<b>TAG</b>	<b>Unidad</b>
41	Flujo aire secundario sup. entrada de gases DNCG	VAL352FIC221	Nm3/s
48	Flujo de metanol quemador de metanol	VAL352FIC828	kg/s
50	Presión metanol quemador de metanol	VAL352PIC826	kpa

## **5.1.2 Tratamiento de Datos Año 2010**

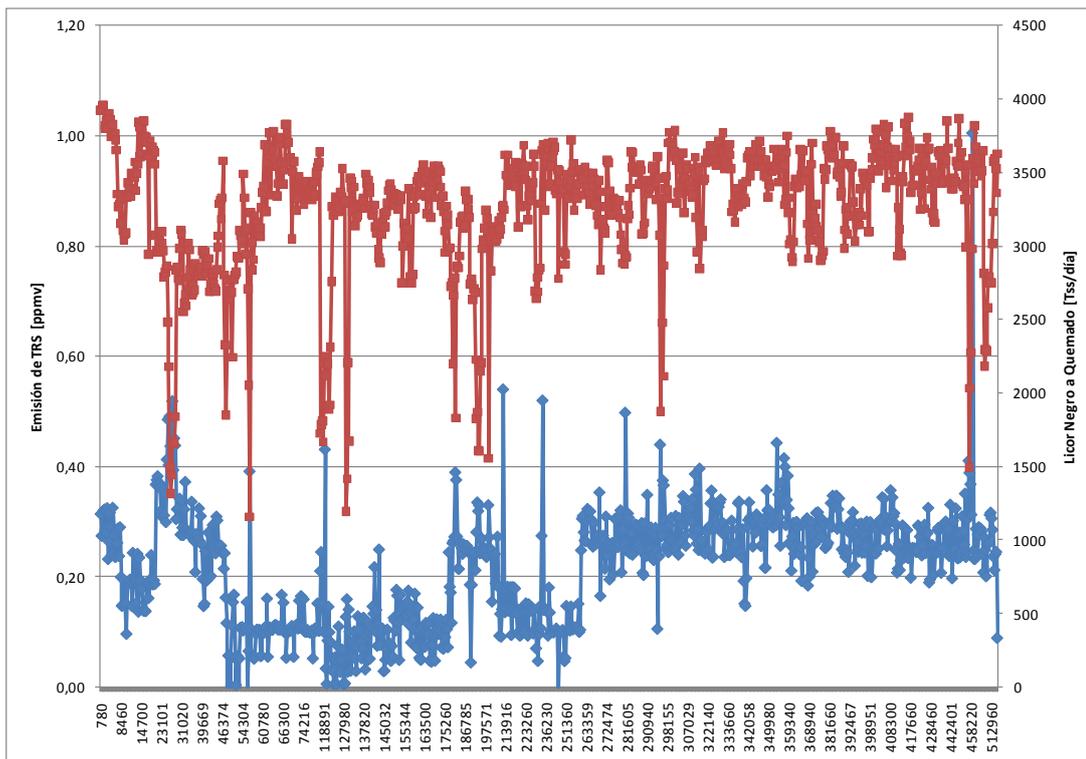
### **5.1.2.1 Filtrado de Datos**

En primer lugar y previo al filtrado de datos se agregan los datos de sulfidez del licor blanco hacia digestores de la totalidad del periodo 2010 en las horas correspondientes. La cantidad de datos totales considerando los periodos de medición de sulfidez es de 1176 datos.

Como primera etapa del proceso de filtrado de datos de la totalidad del año 2010, se eliminan los datos con mediciones de sulfidez negativa, evidente señal de falla del sistema o falla en la inclusión de datos desde laboratorio. Posterior a esta etapa de filtrado la cantidad de datos totales es de 1175 datos, es decir se elimina solo un dato.

Una vez realizado este proceso, son eliminados los datos coincidentes con calibraciones del sistema de medición, tal y como se hizo para el periodo de junio 2010. La cantidad total de datos posterior a esta etapa de filtrado es de 983 datos, equivalentes a un 84% del total de datos inicialmente obtenidos desde IP21 y Lab21. Luego son eliminados los datos de emisiones de TRS con valores negativos, que implica una falla en la señal desde el equipo de medición hacia el sistema de control distribuido o desde éste último hacia el sistema de extracción y monitoreo de datos IP21. La cantidad total de datos posterior a esta etapa de filtrado es de 979 datos, equivalente a un 83% del total de datos inicialmente obtenidos desde IP21 y Lab21. La última etapa de filtrado corresponde al retiro de datos puntuales muy por sobre el límite de emisión (2 datos puntuales). La cantidad total de datos posterior a esta etapa de filtrado es de 977 datos, equivalente a un 83% (se mantien) del total de datos inicialmente obtenidos desde IP21 y Lab21.

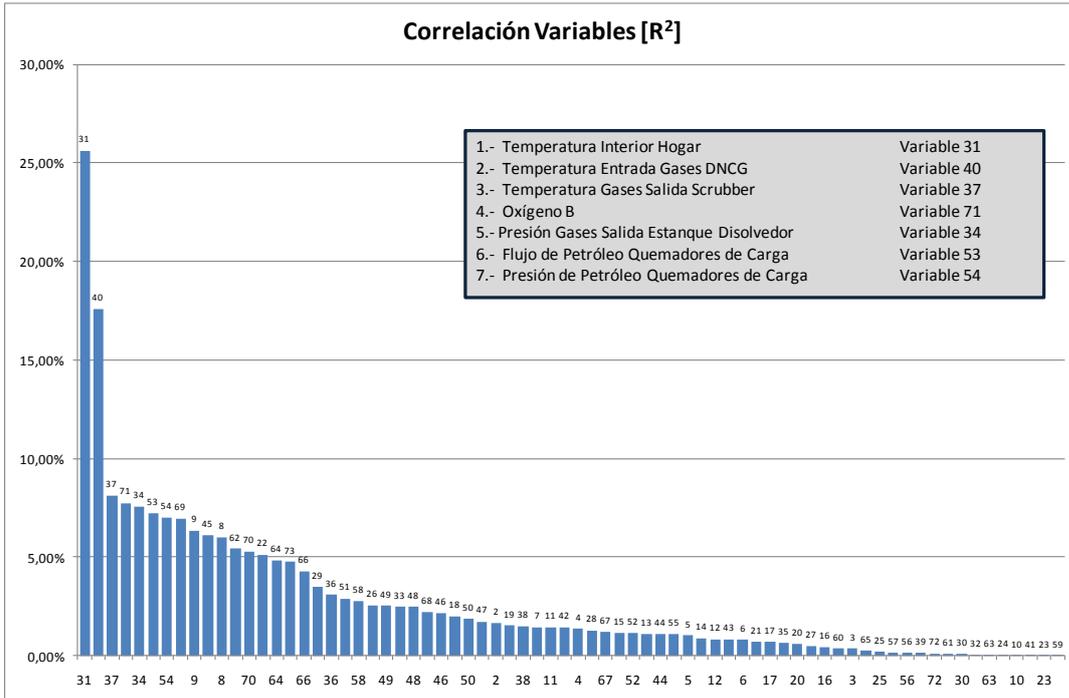
Una vez realizadas las etapas previas de filtrado de datos, se obtiene una serie de datos de emisión de TRS en chimenea de caldera recuperadora "brutos" como se muestra en Figura 40. Estos datos se consideran como el 100% de los datos para análisis de periodo 2010. Etapas posteriores implica una disminución del porcentaje de datos considerados en función de este porcentaje inicial.



**Figura 40 Emisión de TRS y Licor Negro a Quemado periodo 2010**

### 5.1.2.2 Correlación de Variables

Considerando como primera aproximación, el cuadrado de coeficiente de correlación de Pearson,  $R^2$ , que corresponde a la proporción de la varianza de una serie temporal atribuible a la varianza de otra serie temporal, a través de función de Excel, relacionando las distintas variables de entrada con variables de salida TRS, posterior al filtrado de datos, y graficando en orden de mayor a menor, tenemos que las variables con mayor influencia sobre la emisión de TRS, corresponden a la temperatura del interior del hogar (medido a través de cámaras termográficas) y temperatura de entrada de los gases no condensables diluidos en aire secundario, como se muestra en Figura 41. Con valores menores de correlación se tiene la temperatura de los gases de salida de scrubber de estanque disolvedor, el oxígeno residual medido a la salida de caldera, la presión de los gases a la salida de estanque disolvedor, flujo y presiones de petróleo de los quemadores de carga.



**Figura 41 Correlación de variables periodo 2010**

### 5.1.2.3 Exclusión de Outliers

De acuerdo a los datos obtenidos para el período total de año 2010, no se realiza una exclusión de outliers, intentando una visualización de correlaciones considerando alteraciones normales del proceso en el periodo de un año. Esto implica variaciones por retiro de boquillas de licor y puesta en servicio de quemadores de petróleo, detenciones y puestas en servicio de caldera recuperadora y otras áreas de Planta además de fallas asociadas al proceso productivo y equipos de control del proceso. Esto implica trabajar con la totalidad de los datos obtenidos posterior a la etapa de filtrado, es decir 977 datos.

### 5.1.2.4 Selección de Variables Regresoras

Tal y como se comentó en la etapa de análisis de correlación, considerando el cuadrado de coeficiente de correlación de Pearson, R<sup>2</sup> a través de función de Excel, relacionando las distintas variables de entrada con variables de salida TRS, y

graficando en orden de mayor a menor, tenemos que las variables con mayor influencia sobre la emisión de TRS son las que se muestran en Tabla 10.

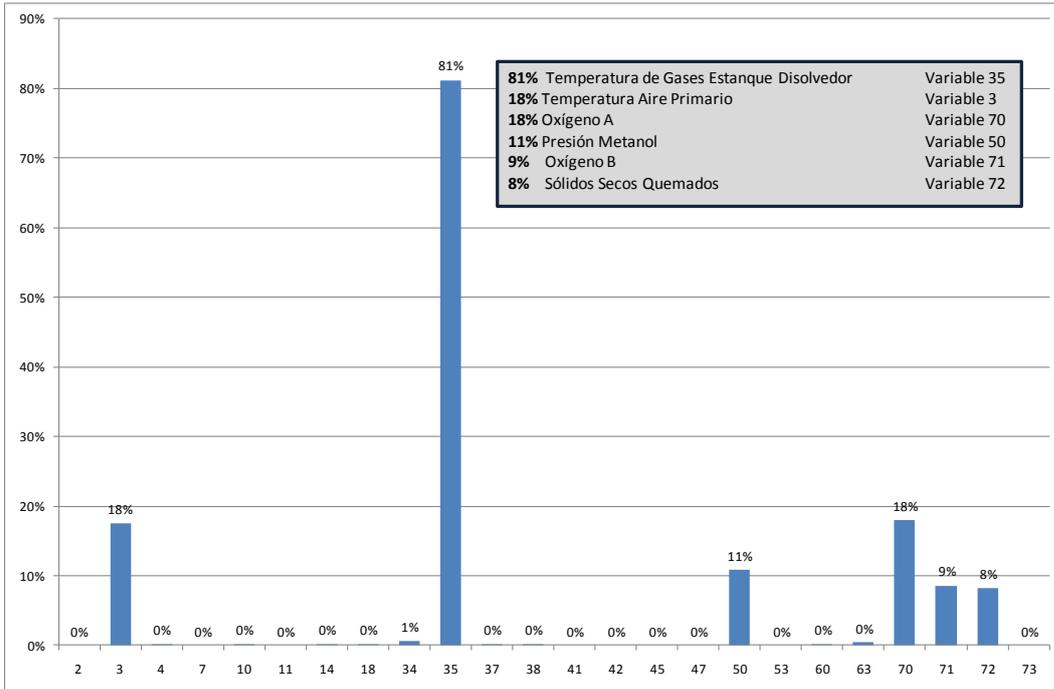
**Tabla 10 Candidatas a regresoras año 2010**

<b>Variable</b>	<b>Descripción</b>	<b>TAG</b>	<b>Unidad</b>
31	Temperatura Interior Hogar	VAL352TI306A	°C
34	Presión salida de gases estanque disolvedor	VAL352PIC751	kpa
37	Temperatura gases salida scrubber disolvedor	VAL352TI752	°C
40	Temperatura entrada de gases DNCG	VAL352TIC1659	°C
53	Flujo petróleo quemadores de carga	VAL352FIC681	kg/s
54	Presión petróleo quemadores de carga	VAL352PIC682	Mpa
71	Oxígeno 2	VAL352AI318B	%

Para visualizar la influencia de estas variables y del resto de las 72 variables de entrada, en análisis posterior de totalidad de año 2010, se utilizará la totalidad de las variables como candidatas a regresoras, estableciendo las variables definitivas para el modelaje a través de la selección de variables por el procedimiento de regresión lineal por etapas realizado en MATLAB a través de programa Inferator.

### **5.1.3 Variables Regresoras en la totalidad del mes de Junio 2010**

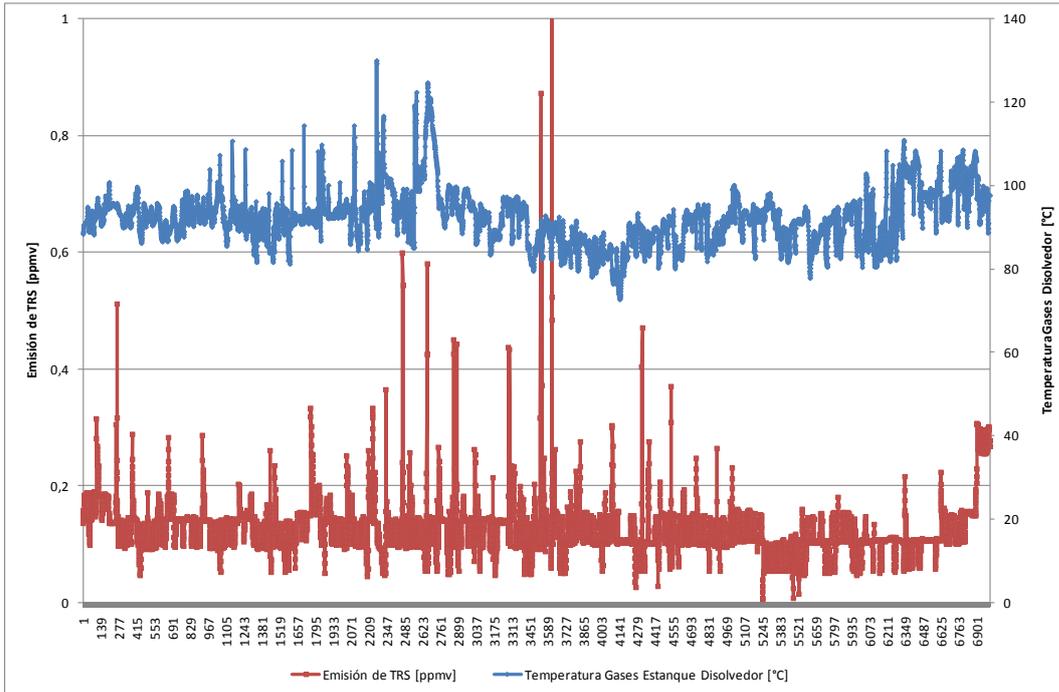
En este trabajo fueron consideradas 500 iteraciones para la selección de variables, considerando un 80% de los datos, y un nivel de significancia de 5% en el procedimiento de regresión lineal por etapas. Los resultados graficados como porcentaje de selección en el total de iteraciones se muestran en Figura 42.



**Figura 42 Selección Variables Regresoras**

Como principal candidata a regresora se tiene la variables de temperatura de los gases de estanque disolvedor hacia el scrubber de estanque con un porcentaje de selección de un 81%, posteriormente la temperatura de aire primario y oxígeno A, ambas con un 18%, luego presión de metanol con un 11% y finalmente oxígeno B y sólidos secos quemados, con un 9% y 8% respectivamente. La diferencia entre oxígeno A y B radica principalmente en la ubicación de las tomas, ambas en salida de economizadores, sin embargo en paredes distintas, además de la señal misma de estos sensores hacia DCS.

En Figura 43 se muestra la temperatura de los gases de estanque disolvedor, junto con la emisión de TRS de la chimenea de caldera. Si bien se selecciona en un gran porcentaje de las iteraciones se debe tener claridad que las emisiones normales de TRS en chimenea son valores de muy pequeña magnitud.



**Figura 43 Temperatura Gases Disolvedor**

En Figura 44 se muestra esquemáticamente el sistema de gases de estanque disolvedor junto con lavador de gases de éste. La temperatura en cuestión corresponde a la temperatura de los gases de salida de estanque disolvedor que avanzan hacia el sistema de lavado de gases. Una mayor temperatura de estos gases normalmente corresponde a un mayor flujo de gases de estanque disolvedor asociado a su vez a una mayor descarga de fundido desde caldera recuperadora. Un alza de temperatura puede asociarse a su vez a un ensuciamiento de anillo de lavado de gases previo al ingreso a scrubber de estanque disolvedor, provocando que el sistema no tenga un pre tratamiento de los gases y por lo tanto dejando todo el trabajo de remoción de TRS y lavado de gases al medio lavador de scrubber, en este caso normalmente licor verde débil. Debido al vacío que existe en ductos de salida hacia scrubber de estanque disolvedor y en el mismo estanque disolvedor, es posible que la temperatura de ingreso a scrubber pueda asociarse también a la temperatura al interior del hogar de caldera, extrayendo una cierta cantidad de gases desde el hogar por medio de las aberturas de las canales de fundido.

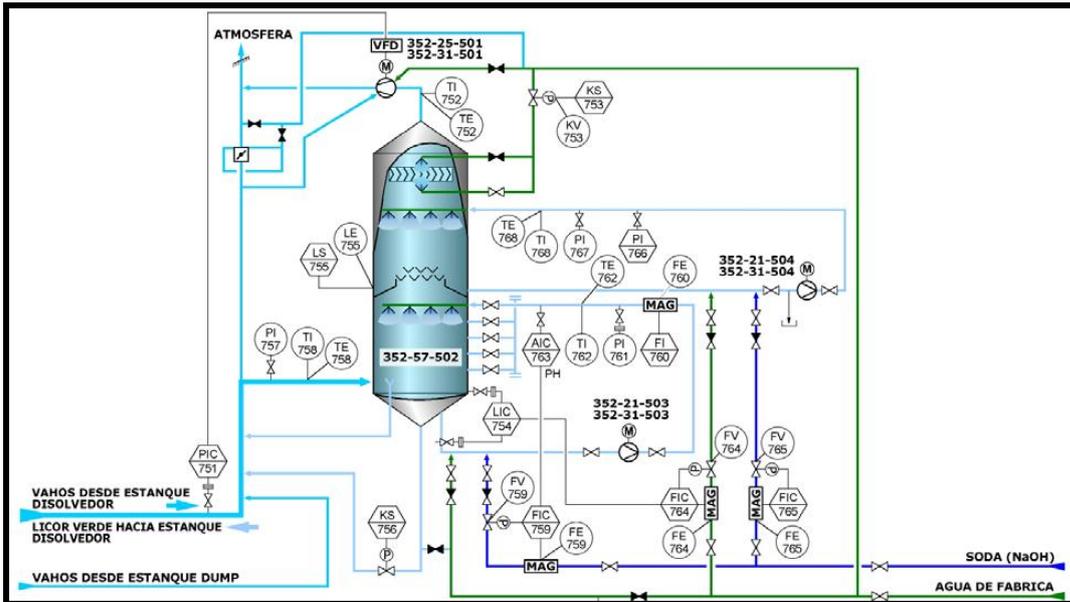


Figura 44 Lavador de Gases Estanque Disolvedor Planta Valdivia

Los gases ya lavados de estanque disolvedor se hacen ingresar nuevamente a caldera recuperadora a través de los puertos de aire terciario como se muestra en Figura 45. Son extraídos en primer lugar por un ventilador de tiro inducido, luego se retiran las gotas de arrastre a través de dos separadores de gotas y posteriormente se hacen ingresar a ductos de aire terciario.

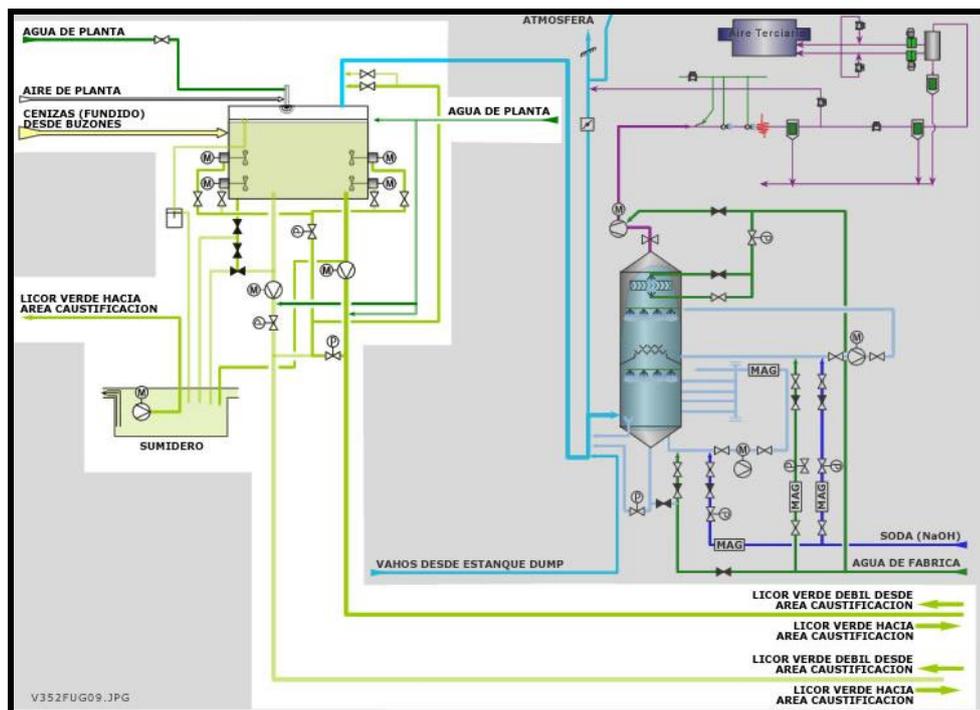


Figura 45 Sistema Scrubber Estanque Disolvedor

### 5.1.4 Variables Regresoras fines de mes de Junio 2010

En este trabajo fueron consideradas 500 iteraciones para la selección de variables, considerando un 80% de los datos, y un nivel de significancia de 5% en el procedimiento de regresión lineal por etapas. Los resultados graficados como porcentaje de selección en el total de iteraciones se muestran en Figura 46.

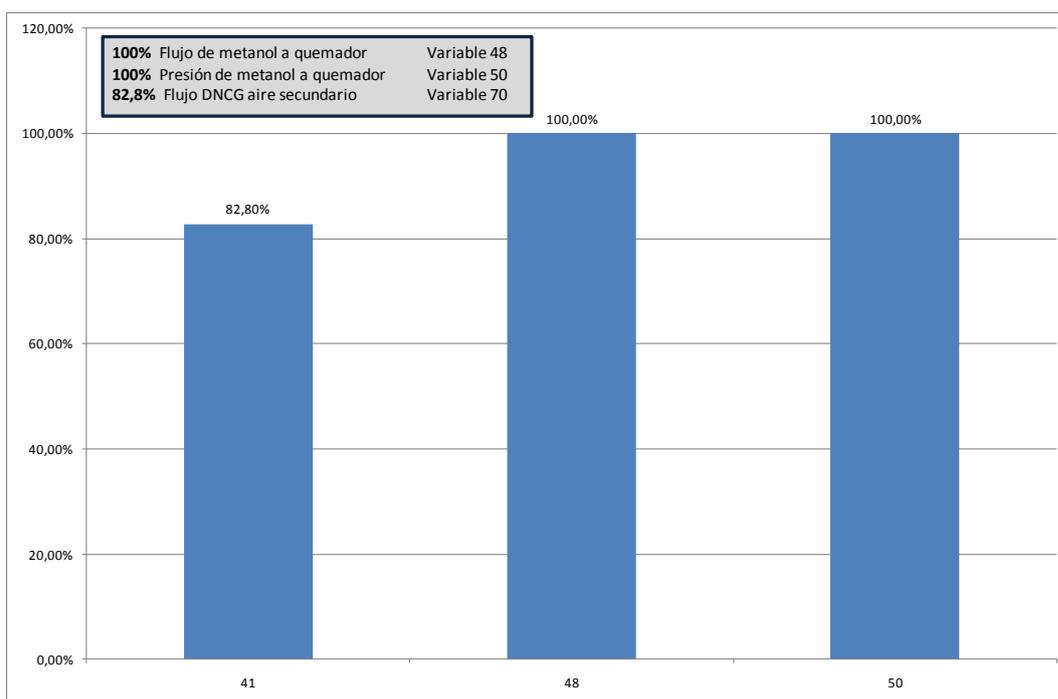
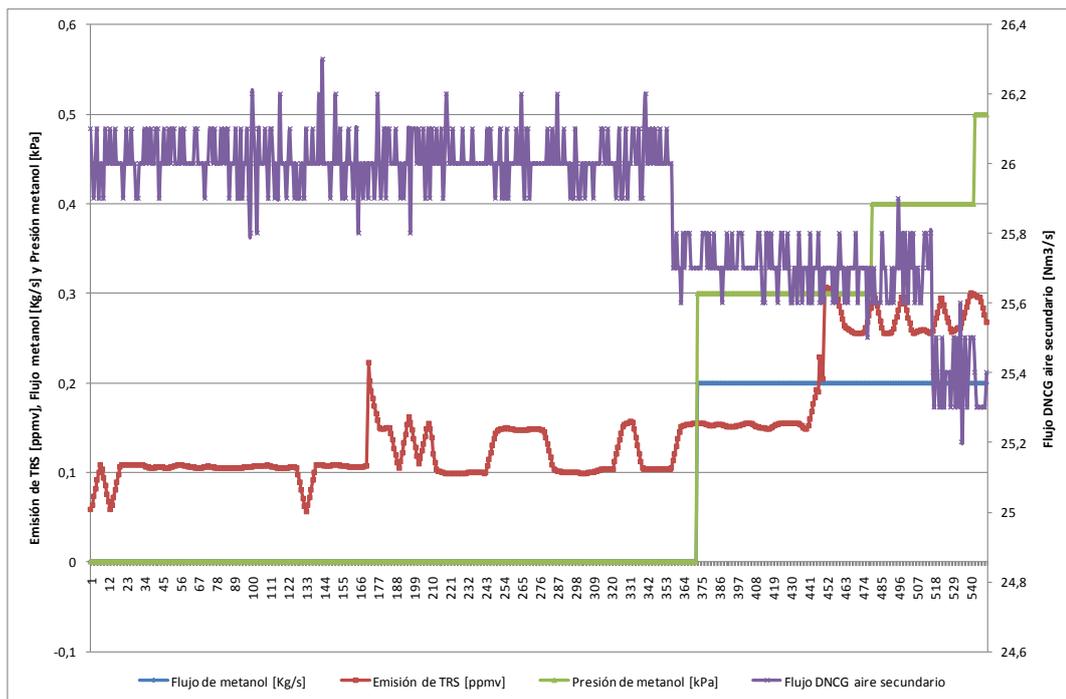


Figura 46 Selección Variables Regresoras Fines de Junio 2010

Como principal candidata a regresora se tienen las variables asociadas al quemado de metanol, ambas flujo y presión de metanol fueron seleccionadas en el 100% de las repeticiones realizadas. El flujo de aire secundario fue seleccionada en un 82,8% de las repeticiones. En Figura 47 se muestran las variables candidatas a regresoras en función del tiempo. Claramente se aprecia la puesta en servicio del quemado de metanol a fines de junio 2010 con valores de flujo y presión en cero inicialmente para posteriormente indicar un flujo en torno a 0,2 Kg/s. Se aprecia además una disminución del flujo de aire secundario hacia caldera previo al comienzo del quemado de metanol en caldera recuperadora. El quemado de metanol en caldera recuperadora normalmente se asocia al quemador de gases CNCG. Es posible quemar estos gases con metanol o con petróleo sin embargo en

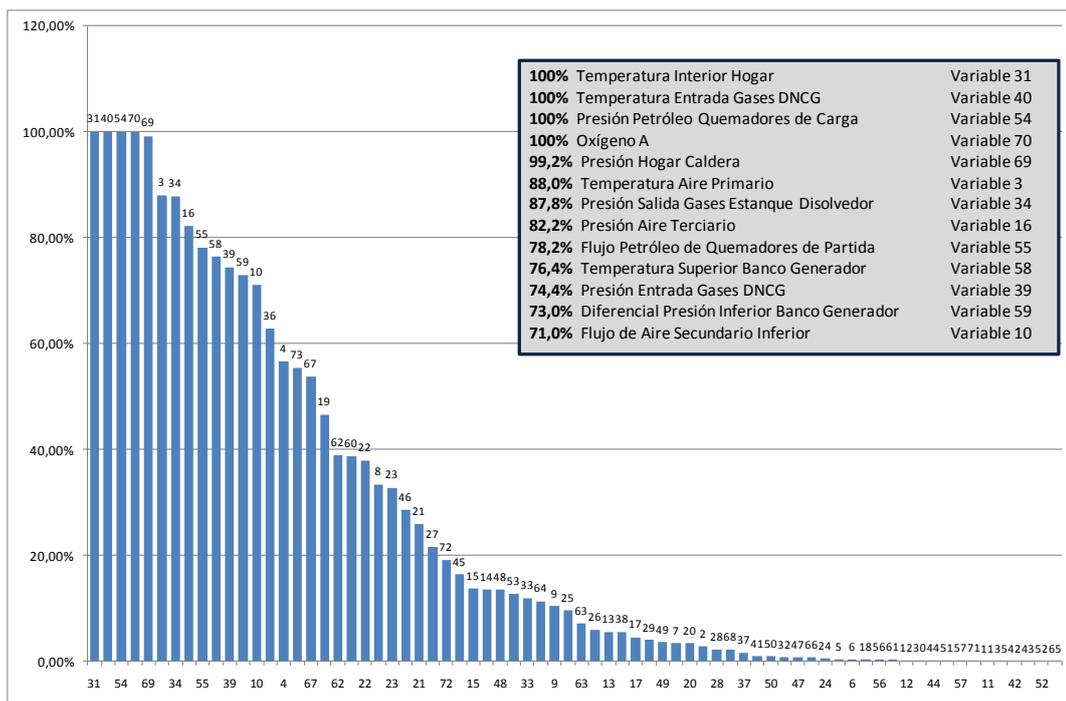
este caso el quemado de CNCG en último período de Junio 2010 queda fuera de servicio y el quemado de metanol se realiza por sí solo. Lo que provoca el quemado de metanol en el hogar de caldera recuperadora además del aporte de calor, es normalmente un aporte también en azufre dependiendo de la calidad de la separación generada en el sistema de metanol de área de evaporadores, pudiendo aportar compuestos azufrados en conjunto con parte de trementina.



**Figura 47 Variables Candidatas a Regresoras Fines de Junio 2010**

### 5.1.5 Variables Regresoras en la totalidad del año 2010

En este trabajo fueron consideradas 500 iteraciones para la selección de variables, considerando un 80% de los datos, y un nivel de significancia de 5% en el procedimiento de regresión lineal por etapas. Los resultados graficados como porcentaje de selección en el total de iteraciones se muestran en Figura 48.



**Figura 48 Selección Variables Regresoras Periodo 2010**

Como principales candidatas a regresoras se tienen las variables de temperatura del interior del hogar (similar a correlación  $R^2$ ), temperatura de entrada de gases DNCG a través de aire secundario, presión de quemadores de carga y oxígeno residual a la salida de caldera. Estas 4 variables fueron seleccionadas en un 100% de las 500 iteraciones realizadas. Para la posterior etapa de modelamiento se utilizarán las variables seleccionadas en un porcentaje mayor al 70% del total de iteraciones, como se muestra en Figura 48.

De las correlaciones obtenidas a través de  $R^2$  y a través de la selección a través de programa Inferator coinciden especialmente 2 variables, la temperatura del hogar de la caldera y la temperatura de los gases DNCG ingresando a través de aire secundario. En este sentido es sabido a través de la literatura que la temperatura del hogar de la caldera fija una serie de reacciones que influyen en la emisión final de TRS, como se muestra en Figura 49 (ADAMS *et al.*, 1997). En el bajo hogar ante lechos fríos es mayor la generación de  $H_2S$  y la relación  $S/Na_2$  en los gases de salida, lo que puede tener una influencia directa en las emisiones de compuestos azufrados reducidos e incluso en el pH de las cenizas, dada la formación de  $NaHSO_4$ . En este caso a modo de control operativo siempre el pH es mantenido sobre 10, evitando problemas de ensuciamiento en economizadores y precipitadores

de caldera. El control operativo sobre el pH de las cenizas se realiza principalmente a través del control sobre la cantidad de licor negro quemado y del porcentaje de sólidos del licor negro, manteniendo normalmente sólidos por sobre el diseño de caldera (74% de sólidos). De esta forma además se aseguran bajas emisiones tanto de TRS como de CO.

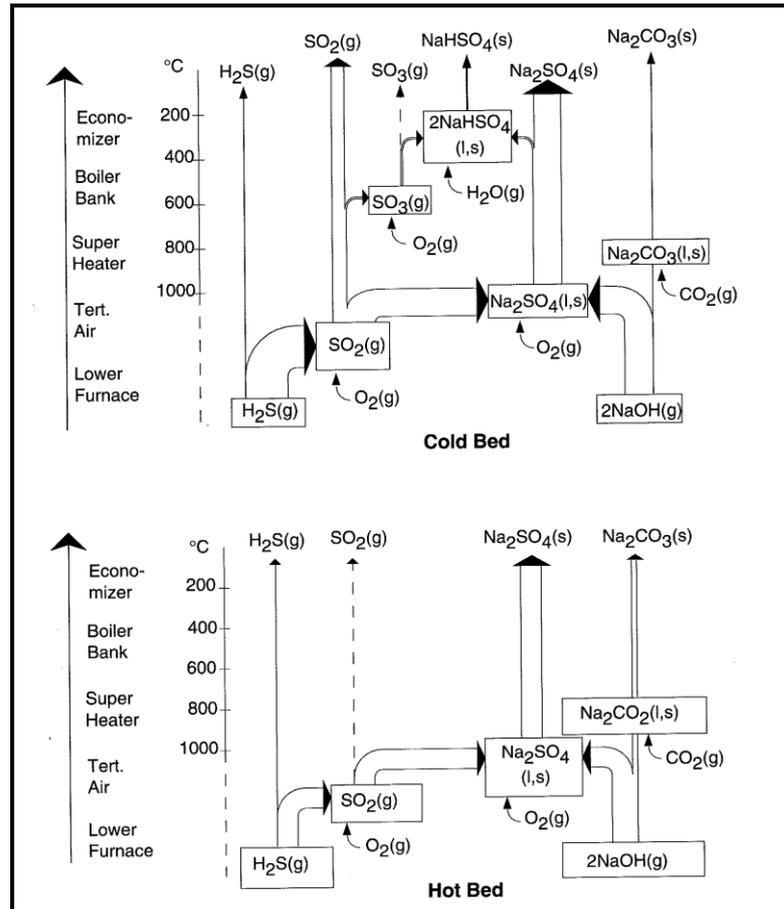
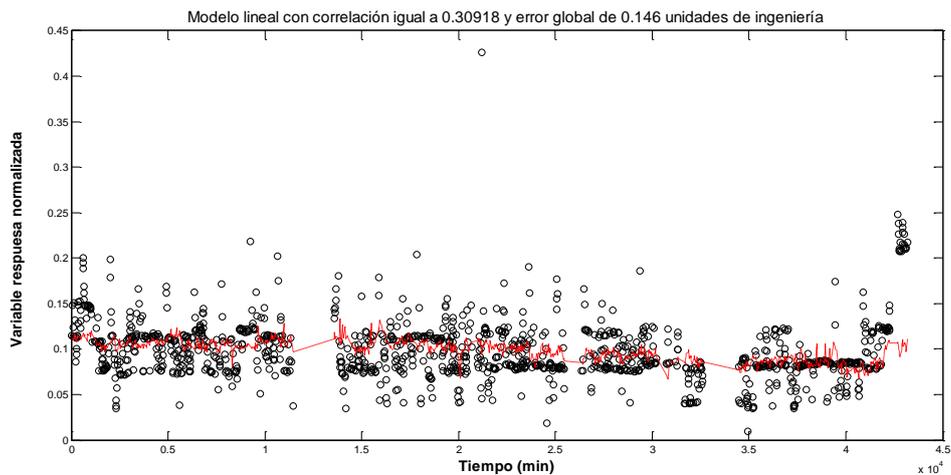


Figura 49 Esquema de Reacciones del Hogar en Función de la Temperatura (ADAMS et al., 1997)

## 5.2 Modelamiento de sistema

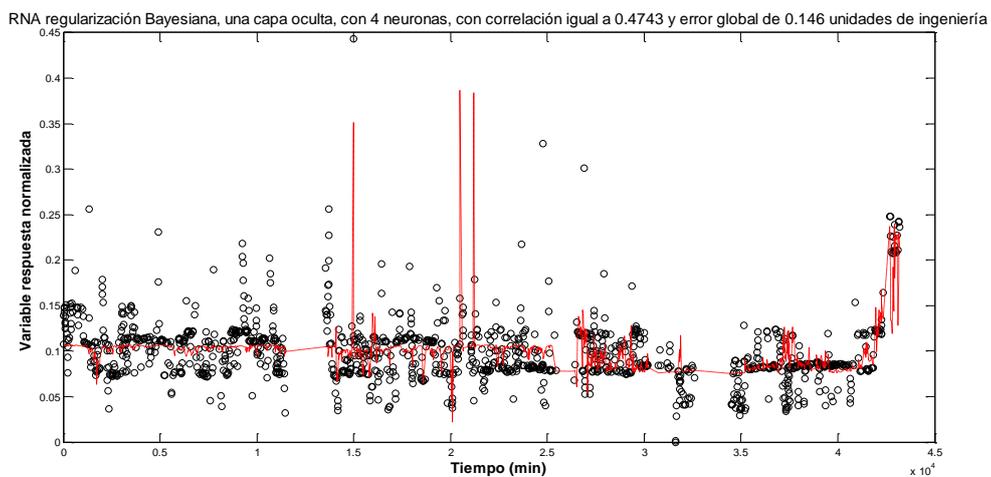
### 5.2.1 Modelamiento totalidad mes de Junio 2010

Cada uno de los modelos de la variable de respuesta se realiza en función de las variables candidatas a regresoras obtenidos en capítulo anterior. Modelos son generados a través de 10 repeticiones, considerando un 80% de los datos y con un nivel de significancia de 5% utilizado en test F parcial de regresión lineal por etapas. En Figura 50 se muestra modelo lineal con correlación igual a 0.3092 y error global de 0.146 ppmv.



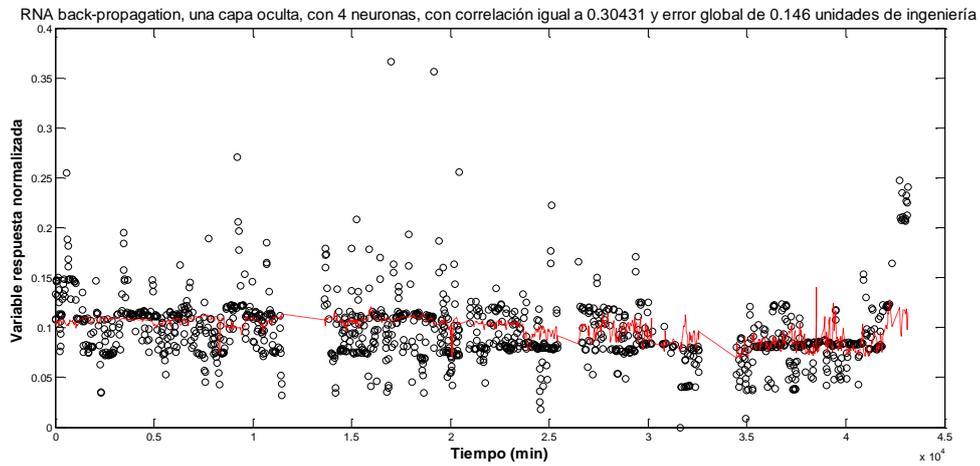
**Figura 50 Modelo lineal (MLR) Junio 2010**

En Figura 51 se muestra el modelo a través de RNA con regularización Bayesiana, con una capa oculta y cuatro neuronas, lo que arroja una correlación de 0.4743 y un error global de 0.146 ppmv.



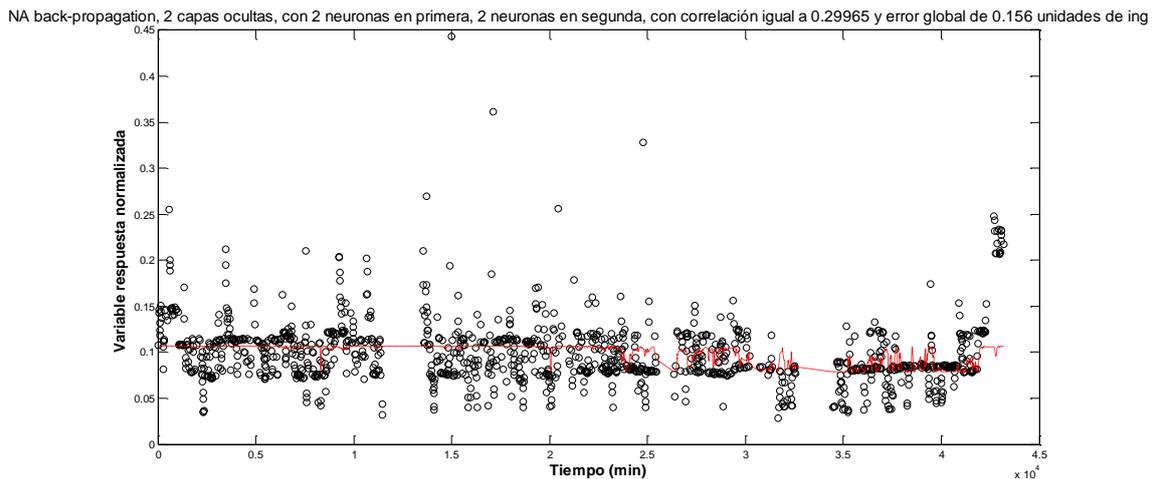
**Figura 51 Modelo RNA con regularización Bayesiana Junio 2010**

En Figura 52 se muestra modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas lo que arroja una correlación igual a 0.30431 y un error global de 0.146 ppmv.



**Figura 52 Modelo RNA Back Propagation Junio 2010**

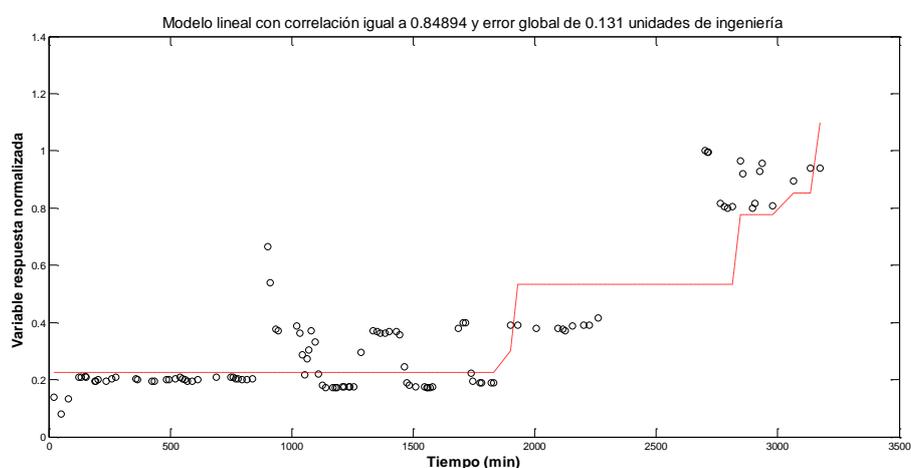
En Figura 53 se muestra modelo RNA Back Propagation con dos capas ocultas, con dos neuronas en la primera capa y dos neuronas en la segunda capa lo que arroja una correlación igual a 0.29965 y un error global de 0.156 ppmv.



**Figura 53 Modelo RNA Back Propagation 2 capas Junio 2010**

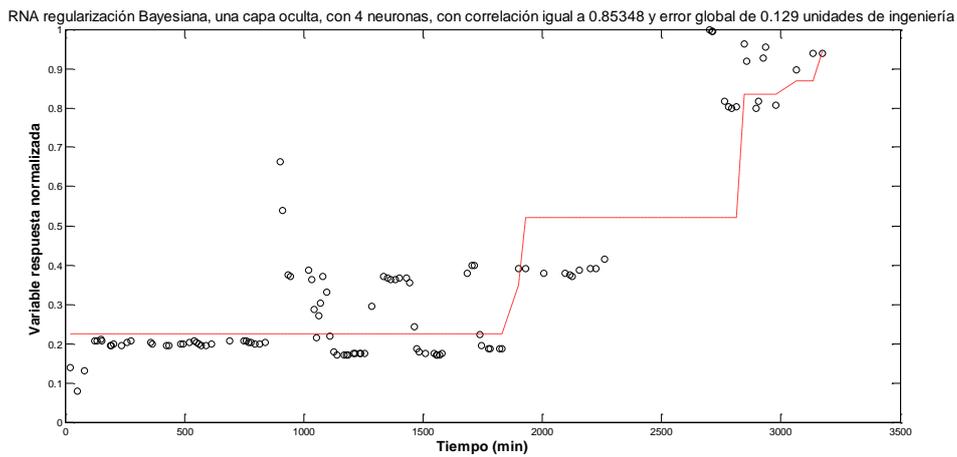
## 5.2.2 Modelamiento fines de mes de Junio 2010

Cada uno de los modelos de la variable de respuesta se realiza en función de las variables candidatas a regresoras obtenidos en capítulo anterior. Modelos son generados a través de 10 repeticiones, considerando un 80% de los datos y con un nivel de significancia de 5% utilizado en test F parcial de regresión lineal por etapas. En Figura 54 se muestra modelo lineal con correlación de 0.8489 y error global de 0.131 ppmv.



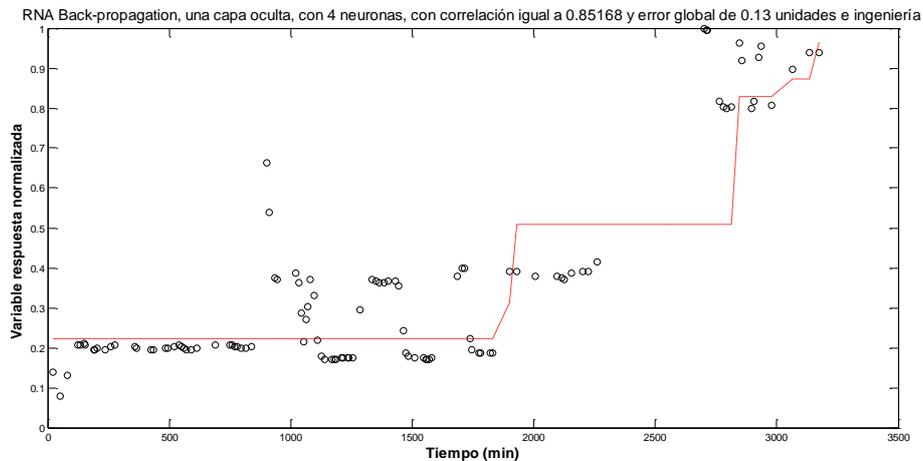
**Figura 54 Modelo lineal (MLR) Fines de Junio 2010**

En Figura 55 se muestra el modelo a través de RNA con regularización Bayesiana, con una capa oculta y cuatro neuronas, lo que arroja una correlación de 0.8489 y un error global de 0.131 ppmv.



**Figura 55 Modelo RNA con regularización Bayesiana Fines de Junio 2010**

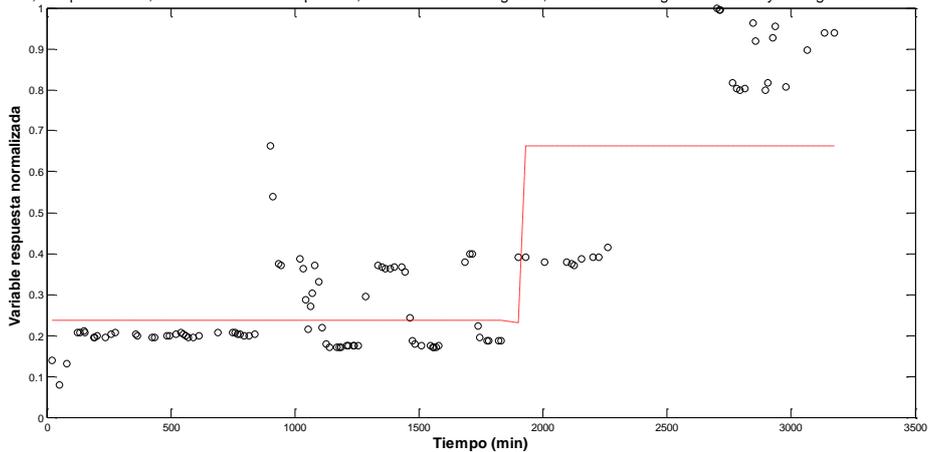
En Figura 56 se muestra modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas lo que arroja una correlación igual a 0.8535 y un error global de 0.129 ppmv.



**Figura 56 Modelo RNA Back Propagation Fines de Junio 2010**

En Figura 57 se muestra modelo RNA Back Propagation con dos capas ocultas, con dos neuronas en la primera capa y dos neuronas en la segunda capa lo que arroja una correlación igual a 0.8095 y un error global de 0.146 ppmv.

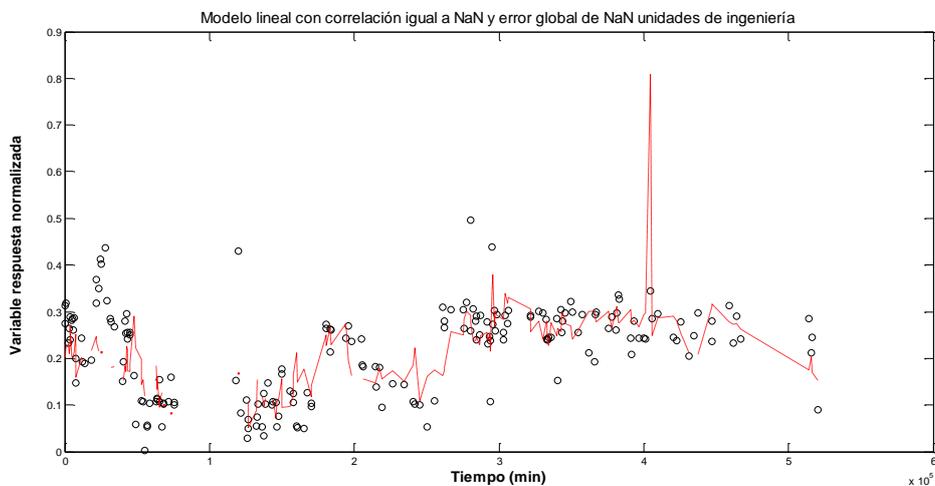
λ Back-propagation, 2 capas ocultas, con 2 neuronas en la primera, 2 neuronas en la segunda, con correlación igual a 0.80945 y error global de 0.146 unidades de ii



**Figura 57 Modelo RNA Back Propagation 2 capas Fines de Junio 2010**

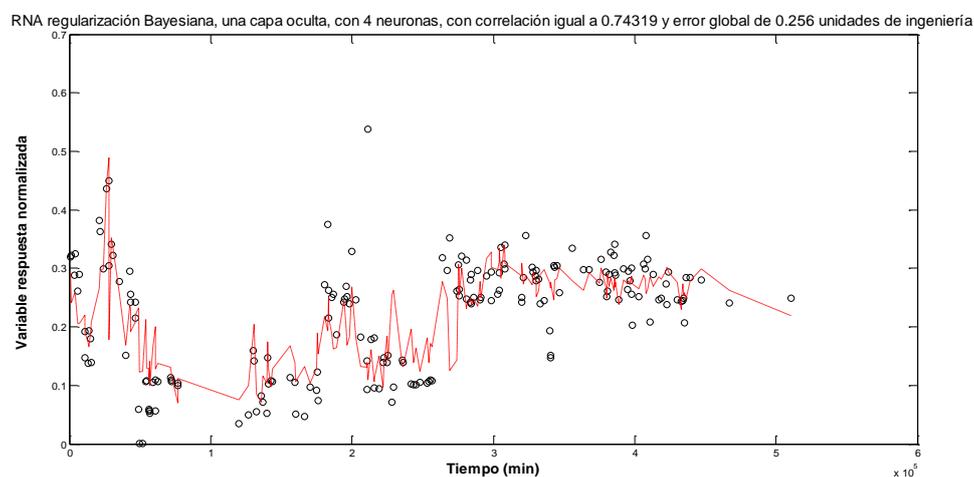
### 5.2.3 Modelamiento totalidad año 2010

Cada uno de los modelos de la variable de respuesta se realiza en función de las variables candidatas a regresoras obtenidos en capitulo anterior. Modelos son generados a través de 10 repeticiones, considerando un 80% de los datos y con un nivel de significancia de 5% utilizado en test F parcial de regresión lineal por etapas. Para el caso de modelo lineal se presenta un error en la presentación de la correlación y error global por lo que no será considerado dentro del modelamiento valido. Modelo lineal se muestra en Figura 58.



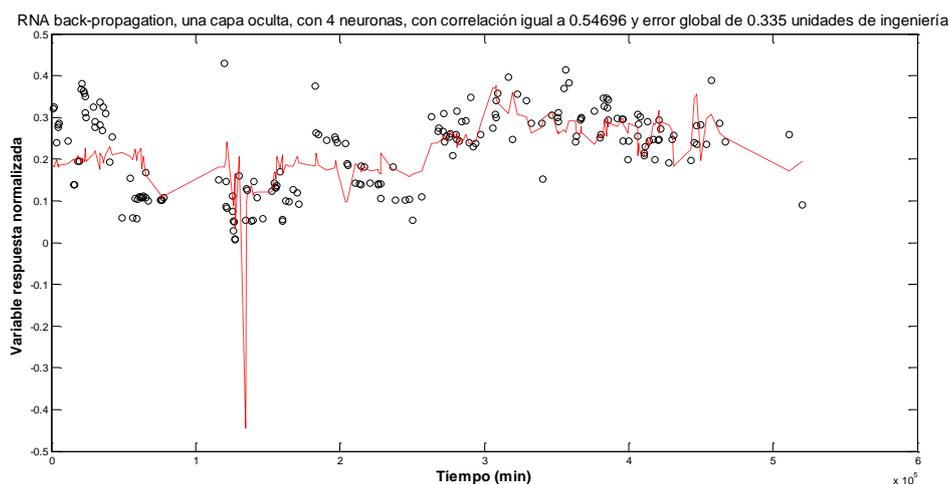
**Figura 58 Modelo lineal (MLR) periodo 2010**

En Figura 59 se muestra modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas lo que arroja una correlación igual a 0.74319 y un error global de 0.256 ppmv.



**Figura 59 Modelo RNA con regularización Bayesiana periodo 2010**

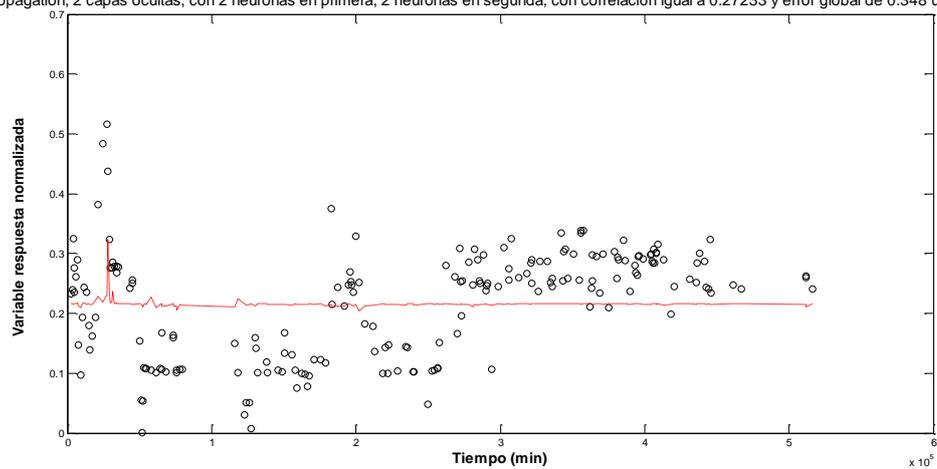
En Figura 60 se muestra modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas, lo que arroja una correlación igual a 0.54696 y un error global de 0.335 ppmv.



**Figura 60 Modelo RNA Back Propagation periodo 2010**

En Figura 61 se muestra modelo RNA Back Propagation con dos capas ocultas, con dos neuronas en la primera capa y dos neuronas en la segunda capa lo que arroja una correlación igual a 0.27233 y un error global de 0.348 ppmv.

NA back-propagation, 2 capas ocultas, con 2 neuronas en primera, 2 neuronas en segunda, con correlación igual a 0.27233 y error global de 0.348 unidades de ing



**Figura 61 Modelo RNA Back Propagation 2 capas periodo 2010**

## 6 Discusión

### 6.1 Sistema Disolvedor Planta Licancel

De acuerdo a bibliografía, la fuente principal de emisiones de TRS en los gases de la chimenea de estanques disolvedores es  $H_2S$  liberado por la reacción del fundido con el vapor de agua en los chorros de atomización. La cantidad de  $H_2S$  liberada en esta región puede ser reducida bajando la presión del vapor en los chorros y utilizando boquillas de vapor más eficientes. El licor verde en el estanque disolvedor también puede ser una fuente de emisiones de  $H_2S$ , pero la concentración resultante de  $H_2S$  en la chimenea no excedería las 20-25 ppm.

Compuestos órgano sulfurados (MM, DMS, DMDS) pueden ingresar al estanque disolvedor si se utilizan condensados contaminados en la disolución del fundido o si condensados de recolección de TRS son dispuestos en el sistema de licor verde/blanco.

En este sentido, las mediciones realizadas durante el mes de enero de 2009, muestran un cambio importante cuando se dejan de utilizar los condensados provenientes del área de evaporadores y stripper en el área de caustificación.

Soda o licor blanco oxidado son los medios lavadores más efectivos, seguidos por licor blanco débil y licor verde. El agua no es un medio efectivo para el lavado de los gases. La relativamente baja cantidad de MM en los gases de estanque disolvedor puede ser lavado con estas soluciones alcalinas mientras la solución de lavado se renueve continuamente o frecuentemente, condición actual de sistema de lavado de gases de estanque disolvedor de Planta Licancel, sin embargo, DMS y DMDS no son eficientemente lavados por soluciones alcalinas. En una de las mediciones de marzo 2009 se utiliza agua alcalinizada con soda, manteniendo pH en torno a 13, sin un cambio significativo en las emisiones. Esto puede ser posible debido a que solo fue cambiado el medio lavador de scrubber, no se realizaron modificaciones en medio de lavado de ductos ni agente disolvedor en estanque disolvedor. De acuerdo a recomendaciones de especialistas, es necesario además mantener el sistema de licor blanco y blanco débil al menos 48 Hrs sin aportes de

TRS tanto de condensados como de CNCG's. Esto para permitir la limpieza completa del sistema.

Las mediciones realizadas durante los meses de Mayo y Junio del año 2009, finalmente arrojan valores dentro de la normativa chilena vigente. El resultado (que posteriormente sería confirmado nuevamente por otras mediciones realizadas durante el año 2009) parece sugerir que la fuente principal de TRS proviene de lavador de gases CNCG (gases provenientes del área de digestores y evaporadores). Los compuestos de TRS son extraídos desde los gases CNCG, quedando en el licor blanco y siendo traspasados posteriormente al licor blanco débil en el proceso de caustificación. El licor blanco débil, con un alto contenido de TRS, se utiliza como medio lavador para los gases de estanque disolvedor. De esta forma los compuestos de TRS del mismo licor blanco débil, son liberados al interior de lavador de gases provocando valores sobre la norma.

## **6.2 Caldera Recuperadora Planta Valdivia**

Para el primer caso analizado, correspondiente a la totalidad del mes de junio 2010 se tiene como principal candidata a regresora las variables de temperatura de los gases de estanque disolvedor hacia el scrubber de estanque con un porcentaje de selección de un 81%, posteriormente la temperatura de aire primario y oxígeno A, ambas con un 18%, luego presión de metanol con un 11% y finalmente oxígeno B y sólidos secos quemados, con un 9% y 8% respectivamente. La temperatura de los gases de estanque disolvedor corresponde a la temperatura de los gases de salida de estanque disolvedor que avanzan hacia el sistema de lavado de gases. Una mayor temperatura de estos gases normalmente corresponde a un mayor flujo de gases de estanque disolvedor asociado a su vez a una mayor descarga de fundido desde caldera recuperadora. Un alza de temperatura puede asociarse a su vez a un ensuciamiento de anillo de lavado de gases previo al ingreso a scrubber de estanque disolvedor, provocando que el sistema no tenga un pre tratamiento de los gases y por lo tanto dejando todo el trabajo de remoción de TRS y lavado de gases al medio lavador de scrubber, en este caso normalmente licor verde débil. Debido al vacío que existe en ductos de salida hacia scrubber de estanque disolvedor y en el

mismo estanque disolvedor, es posible que la temperatura de ingreso a scrubber pueda asociarse también a la temperatura al interior del hogar de caldera, extrayendo una cierta cantidad de gases desde el hogar por medio de las aberturas de las canales de fundido. Los gases ya lavados de estanque disolvedor se hacen ingresar nuevamente a caldera recuperadora a través de los puertos de aire terciario. Son extraídos en primer lugar por un ventilador de tiro inducido, luego se retiran las gotas de arrastre a través de dos separadores de gotas para posteriormente ingresar a caldera a través de aire terciario. Las variables anteriormente comentadas son las utilizadas para la etapa de modelamiento de las emisiones de TRS. A través de esta etapa de modelamiento se puede apreciar una mayor correlación a través de modelo RNA con regularización Bayesiana, con una capa oculta y cuatro neuronas, lo que arroja valores de correlación de 0.4743 y un error global de 0.146 unidades de ingeniería.

Para el segundo caso analizado, correspondiente al periodo final del mismo mes anterior (junio 2010) se tiene como principal candidata a regresora las variables asociadas al quemado de metanol, ambas flujo y presión de metanol fueron seleccionadas en el 100% de las repeticiones realizadas. El flujo de aire secundario fue seleccionada en un 82,8% de las repeticiones. El quemado de metanol en caldera recuperadora normalmente se asocia al quemador de gases CNCG. Es posible quemar estos gases con metanol o con petróleo sin embargo en este caso el quemado de CNCG en último período de Junio 2010 queda fuera de servicio y el quemado de metanol se realiza por sí solo. Lo que provoca el quemado de metanol en el hogar de caldera recuperadora además del aporte de calor, es normalmente un aporte también en azufre dependiendo de la calidad de la separación generada en el sistema de metanol de área de evaporadores, pudiendo aportar compuestos azufrados en conjunto con parte de trementina. Las variables anteriormente comentadas son las utilizadas para la etapa de modelamiento de las emisiones de TRS. A través de esta etapa de modelamiento se puede apreciar un mayor correlación a través de modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas lo que arroja una correlación igual a 0.8535 y un error global de 0.129 unidades de ingeniería muy similar a correlación obtenida con modelo modelo lineal con correlación de 0.8489 y error global de 0.131 unidades de ingeniería.

Para el tercer caso analizado, correspondiente a la totalidad del año 2010, se tiene como principal candidatas a regresoras las variables de temperatura del interior del hogar, temperatura de entrada de gases DNCG a través de aire secundario, presión de quemadores de carga y oxígeno residual a la salida de caldera. Estas 4 variables fueron seleccionadas en un 100% de las 500 iteraciones realizadas.

En este sentido es sabido a través de la literatura que la temperatura del hogar de la caldera fija una serie de reacciones que influyen en la emisión final de TRS. En el bajo hogar ante lechos fríos es mayor la generación de  $H_2S$  y la relación  $S/Na_2$  en los gases de salida, lo que puede tener una influencia directa en las emisiones de compuestos azufrados reducidos e incluso en el pH de las cenizas, dada la formación de  $NaHSO_4$ . Las variables anteriormente comentadas son las utilizadas para la etapa de modelamiento de las emisiones de TRS. A través de esta etapa de modelamiento se puede apreciar un mayor correlación a través de modelo RNA Back Propagation con una capa oculta, cuatro neuronas lo que arroja una correlación igual a 0.74319 y un error global de 0.256 unidades de ingeniería. Este método de modelamiento coincide con el segundo caso analizado como el método con una mayor correlación con respecto a la variable de salida, emisión de TRS.

En los últimos dos casos se puede apreciar una buena correlación de los modelos, sin embargo cabe destacar la magnitud de los errores asociados a los modelos que pueden alcanzar valores comparables con el valor total de emisión de TRS. Esto debido a la pequeña magnitud normal de las emisiones de TRS en Caldera Recuperadora.

## 7 Conclusiones

En base a la literatura y a las mediciones realizadas en la chimenea de estanque disolvedor de Planta Licancel, se puede concluir lo siguiente.

1.- El uso de condensados de evaporadores de Planta Licancel y stripper del condensado sucio proveniente del área de digestores y evaporadores en la generación del licor blanco débil, parecen tener una influencia significativa en las emisiones de TRS de chimenea de estanque disolvedor. De acuerdo a análisis históricos de la calidad de estos condensados, se podría pensar en una influencia real como aporte de TRS al licor blanco, debido a las altas demandas químicas de oxígeno (DQO), asociadas a altos contenidos de metanol y trementina.

2.- La utilización de sistema de lavado de gases CNCG provenientes del área de digestores y evaporadores de Planta Licancel instalado el año 2007, tiene la mayor influencia en las emisiones de TRS de chimenea de estanque disolvedor. Aún cuando se utiliza licor blanco débil como medio lavador con un pH y flujo adecuado y las condiciones de caldera recuperadora y sistema de lavado de gases de estanque disolvedor fue inspeccionado, interna y externamente y fue optimizado, no logró cumplir con la normativa actual vigente cuando era utilizado este sistema de lavado de gases CNCG. De acuerdo a esto y a los resultados, existe una condición que actualmente no se encuentra totalmente aclarada, pero parece sugerir que compuestos de TRS de alto peso como DMS y DMDS podrían estar alcanzando al sistema de estanque disolvedor a través del licor blanco débil.

En base a la literatura y a las mediciones realizadas Caldera Recuperadora de Planta Valdivia, se puede concluir lo siguiente.

1.- Los valores normales de emisión de TRS producto del quemado de licor negro en caldera recuperadora, normalmente menores a 1 ppmv, dificultan el análisis de correlaciones entre variables. Si bien existen variables que pueden correlacionarse con las emisiones de TRS de la chimenea de caldera recuperadora se dan

principalmente ante inestabilidades en las condiciones operativas, que coincide con los mayores valores de emisión. Los errores asociados a los modelos obtenidos a través de los diferentes métodos tienen magnitudes en ocasiones similares a la emisión misma, lo que ratifica la dificultad para analizar datos de tan pequeña magnitud.

**2.-** De acuerdo al análisis realizado en un período largo de tiempo, se puede apreciar correlaciones con la temperatura del hogar, temperatura de entrada de gases DNCG o aire secundario, presión de quemadores de carga de petróleo y oxígeno residual, sin embargo en análisis de cortos periodos de tiempo se puede apreciar una clara influencia del quemado de metanol y del flujo de aire secundario en las emisiones de TRS de caldera recuperadora. Esto indica claramente que las condiciones transientes de la operación de la caldera, dada la complejidad del funcionamiento de ésta, puede influir de diferentes formas en las emisiones de TRS medidas en la chimenea de caldera recuperadora. No es posible indicar tajantemente que variable influye en mayor grado en las emisiones si en muchas ocasiones existen variables que están directamente relacionadas entre ellas. A modo de ejemplo, ante una caída de servicios de la caldera recuperadora se ponen en servicio quemadores de petróleo, tanto de carga como de partida sin embargo además de esto se ajustan aires de combustión, principalmente aire secundario, afectando de esta manera el oxígeno residual en la salida de caldera recuperadora y la temperatura al interior del hogar.

**3.-** Empíricamente el control operativo rápido y directo ante alzas de valores de TRS se realiza a través de un aumento en el flujo de aire terciario lo que genera la oxidación total de los compuestos azufrados reducidos. Un control operativo mayor es realizado sobre la forma y estabilidad de la cama del hogar que empíricamente ayuda a mantener una buena temperatura del hogar y control general de la caldera. La atomización del licor negro es otro factor que empíricamente se ha visto importante para las emisiones de TRS, sin embargo difícil de cuantificar en un análisis como el de este trabajo. Esto implica tanto la preocupación por la limpieza, estado y tipo de boquillas de licor negro como también de la posición, además de la temperatura del licor negro a quemado afectando directamente la viscosidad de esta

y por lo tanto las propiedades mismas de la atomización. Lo anterior implica que pueden existir variables que no son medidas en línea pero sin embargo con una influencia clara sobre las emisiones de TRS en la chimenea de caldera.

De acuerdo al análisis realizado en este trabajo se puede concluir en forma general que las emisiones de TRS tanto en chimeneas de estanques disolvedores como producto del quemado de licor negro se asocian a diversas fuentes tanto del área de caldera recuperadora como también de otras áreas de Planta en donde son generadas y tratadas. A través del control operativo del sistema de fundido y sistemas de abatimiento de TRS de estanques disolvedores, así como del control operativo del quemado de licor negro con sus diversas variables, es posible controlar los valores de TRS manteniéndolos muy por debajo de la normativa actualmente aplicable. Teniendo una claridad sobre las variables que afectan en mayor grado las emisiones es posible realizar un buen control sobre ellas.

## **8 Sugerencias**

### **8.1 Sistema de Disolvedor, Planta Licancel.**

De acuerdo a las pruebas y mediciones realizadas existe actualmente un proyecto de mejora de sistema de lavado de gases CNCG provenientes del área de evaporadores y digestores. Este proyecto de mejora consiste en retornar al licor blanco utilizado como medio lavador, directo hacia el licor blanco alimentado en digestores para la realización de la cocción de la madera. De esta forma los gases contenidos en el licor blanco, son liberados en los digestores y posteriormente son quemados en el Horno de Cal o en un incinerador según corresponda. Una vez realizada esta modificación es conveniente realizar nuevamente pruebas y mediciones para evaluar la efectividad de esta acción correctiva, no solo en las emisiones de TRS de estanque disolvedor, sino también en los condensados de evaporadores y stripper que podrían sufrir algún cambio por el mayor contenido de TRS en digestores.

Se sugiere además continuar con una investigación cuantitativa de las emisiones de TRS en las distintas áreas del proceso productivo de Planta Licancel y continuar con una investigación cuantitativa de los componentes de los condensados de evaporadores y stripper para de esta forma buscar oportunidades de mejora tanto para las emisiones atmosféricas como la calidad de los efluentes del área de evaporadores.

### **8.2 Caldera Recuperadora, Planta Valdivia**

De acuerdo al análisis realizado se pueden apreciar correlaciones entre las variables operativas de la caldera recuperadora y las emisiones de TRS en la chimenea de ésta, sin embargo dada la dificultad en la realización de éste análisis se sugiere la realización de un análisis similar entre las variables operativas y la variable de salía monóxido de carbono. En este sentido esta última variable además de tener variaciones mayores durante las etapas del proceso, es de una magnitud

mayor que para el caso de las emisiones de TRS. Posterior a este análisis o dentro del mismo puede correlacionarse la emisión de TRS con la emisión de monóxido de carbono, ambos producidos normalmente ante inestabilidades en el proceso del quemado de licor negro o quemado de petróleo en caldera recuperadora.

## 9 Referencias Bibliográficas

ADAMS, T.N., FREDERICK, W.M., GRACE, T.M. – **Kraft Recovery Boilers** : Tappi Press, NY (1997)

DANKO, J.P., **A study of Chemicals equilibria in the kraft smelt dissolving system**, M.S. Thesis, Oregon State University, Corvallis, 1985.

D.S. N° 167 DE 1999, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República. (D.0.01.04.2000). **Establece Norma de emisión para olores molestos (compuestos sulfuro de hidrógeno y mercaptanos: gases TRS) asociados a la fabricación de pulpa sulfatada.**

ESA VAKKILAINEN, **Kraft recovery boilers, Principles and Practice**, 2005, Helsinki, Finland.

FABRICIO J. SILVA, JOSE L. GOMIDE, JORGE L. COLODETTE, **Effects of sulfidity reduction and anthraquinone addition on pollutant emission and quality of eucalyptus kraft pulp**, Tappi Journal, September 2002, Pulp and Paper Laboratory – Federal University of Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

GREEN R.P, HOUGH G - **Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Process**, 3<sup>rd</sup> Edition : TAPPI Press, Atlanta, GA (1992)

HUPA, M., KYMALAINEN, M., MALM, H. ET AL, **International Chemical Recovery Conference Proceedings**, 1998.

JANA SIDEBOTTOM & WICKY MOFFAT, **Investigating the source of high TRS emissions from a dissolving tank vent**, Appita 2008, Carter Holt Harvey Pulp & Paper, Kinleith Mill, Private Bag 6, Tokoroa, New Zealand.

LEONARDO CATAO DE OLIVEIRA, **Desenvolvimento de analisadores virtuais e sua aplicação na predição do ponto final de ebulição da nafta de craqueamento**, Belo Horizonte, Minas Gerais, Outubro de 2010.

SONG HAINONG, CHAI XINSHENG , ZHU HONGXIANG , SUNG-HOON YOON, ZHANG DONGCHENG AND WANG SHUANG-FEI. **Study on Odor Formation Control during Kraft Pulping**. Pan Pacific Conference 2006, Insitute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nannning, 530004, P.R.China, Institute of Paper Science and Technology, Georgia Institute of Technology,Atlanta, GA 30332, USA

TREJDA, M., KUJAWA, J., ZIOLEK, M. – **Catalysis Letters**. ISSN: 1011372x ,Vol: 108 (3-4): 141 (2000).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA-16A, **Determination of total reduced sulfur emissions from stationary sources (Impinger Technique)**.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, EPA-450/2-78-003B, **Kraft Pulping Control of TRS Emissions from Existing Mills**, March 1979.

WILLIAM J. FREDERICK, JOSEPH P. DANKO, AND RUSSELL J. AYERS. **Controlling TRS emissions from dissolving-tank vent stacks**. Vol. 79, N°6 Tappi Journal, June 1996.

ZHIWEI (KEVIN) ZHANG, CHARLES Q. JIA AND HONGHI TRAN. **Scrubbing NCG with White liquor to remove reduced sulfur gases**. Pulp & Paper Centre and Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, University of Toronto, Domtar Inc.Espanola Mill, Espanola, ON, CANADA.

ZIOLEK, M, CZYZNIEWSKA, J, KUJAWA, J, **Microporous and Mesoporous Materials**, 23:45 (1998).

## 10 Anexos

### 10.1 Condiciones Operativas de Caldera Recuperadora de Planta Licancel año 2008.

Anexo 1 Mediciones de TRS año 2008

	Unidad	28-10-	29-10-	29-10-	12-11-	13-11-	26-11-	27-11-
		2008	2008	2008	2008	2008	2008	2008
		1	2	3	4	5	6	7
Toneladas S.S./día	Ton/día	707,5	708,4	708,4	730,4	731,8	744,0	743,0
Toneladas S.S./hora	Ton/hora	29,5	29,5	29,5	30,4	30,5	31,0	31,0
Velocidad de los gases	m/s	12,3	11,9	12,8	10,3	10,4	11,4	11,4
Caudal de Gases	m <sup>3</sup> N/h	18492,0	19288,0	19632,0	16810,0	16066,0	17451,0	16545,0
Caudal de Gases	m <sup>3</sup> /h	34747,0	33550,0	36223,0	29106,0	29407,0	32339,0	32134,0
Concentración TRS	ppmv	36,2	21,7	43,8	26,6	43,6	21,4	25,3
Humedad de los Gases	%	38,2	33,5	36,4	32,6	35,9	31,4	35,0
<b>Emisión TRS</b>	<b>mg/kgs</b>	<b>31,624</b>	<b>19,734</b>	<b>39,88</b>	<b>20,47</b>	<b>31,96</b>	<b>18,3</b>	<b>20,6</b>
Medio Lavador		LBD	Agua	LBD	Agua	LBD	LBD	LBD

**10.2 Condiciones Operativas de Caldera Recuperadora de Planta  
Licancel año 2009.**

**Anexo 2 Mediciones de TRS enero 2009**

	Unidad	10 al 14 de Enero				
		1	2	3	4	5
Flujo estandar seco	m3 s/h	15410	13785	16488	14946	16200
Toneladas S.S/día	Ton/día	712	708	719	729	734
Velocidad de los gases	m/s	X	X	X	X	X
Humedad de los Gases	%	34,9	43,2	28,9	46,1	37
Concentracion TRS	ppmv H <sub>2</sub> S	59	62	44,7	15,3	13
Concentracion Emision	mg/m3 est Kg H <sub>2</sub> S/dia	X 30,4	X 29,1	X 24,7	X 7,7	X 7
<b>Emision TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S/Kgss</b>	<b>42,7</b>	<b>41,0</b>	<b>34,3</b>	<b>10,5</b>	<b>9,6</b>
		Licor blanco débil	Licor blanco débil	Agua y soda	Licor blanco débil	Licor blanco débil

**Anexo 3 Mediciones de TRS Marzo 2009**

	Unidad	19 y 20 de Marzo				
		1	2	3	4	5
Flujo estandar seco	m3 s/h	10675	7283	7665	11741	7587
Toneladas S.S/día	Ton/dia	717	708	704	720	720
Velocidad de los gases	m/s	8,99	6,53	6,81	8,59	6,48
Humedad de los Gases	%	49,3	52,6	52,1	42,3	50,6
Concentracion TRS	ppmv H <sub>2</sub> S	65,1	80,5	99,8	69,3	96,2
Concentracion	mg/m3 est	90,7	112,2	139,1	96,5	134
Emission	Kg H <sub>2</sub> S/dia	23,2	19,6	25,6	27,2	24,4
<b>Emission TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S/Kgss</b>	<b>32,4</b>	<b>27,7</b>	<b>36,3</b>	<b>37,8</b>	<b>33,9</b>
Generación de vapor	Ton vapor/h	96,9	94,6	91,1	100,5	98,0
Tiro Hogar	mmWC	-1,4	1,6	2,5	4,0	2,0
Tiro Scrubber	mmWC	-8,8	-3,9	-3,8	-8,3	-3,1
Carga Ventilador	A	32,0	21,5	20,0	25,3	21,3
Carga Bba.	A	13,4	12,6	12,5	16,6	18,9
pH Solución		13,0	13,0	13,1	13,1	13,1
Presión antes de filtro	Kg/cm2	3,3	3,3	3,3	4,3	4,3
Presión después de filtro	Kg/cm2	2,7	2,6	2,7	3,3	3,3

**Anexo 4 Mediciones de TRS Abril 2009**

	Unidad	07 y 08 de Abril					
		Medición en chimenea de estanque disolvedor					
		1	2	3	4	5	6
Flujo estandar seco	m3 s/h	13732,0	13527,0	13755,0	6484,0	14040,0	17935,0
Toneladas S.S/día	Ton/dia	726,0	712,0	720,0	721,0	724,0	718,0
Velocidad de los gases	m/s	9,1	9,2	9,1	6,3	8,9	10,5
Humedad de los Gases	%	37,6	39,1	36,9	56,1	34,1	29,7
Concentracion TRS	ppmv H2S	42,4	36,6	48,9	95,1	43,0	34,4
Concentracion	mg/m3 est	59,0	51,0	68,1	132,6	59,9	47,9
Emission	Kg H2S/dia	19,5	16,6	22,5	20,6	20,2	20,6
<b>Emission TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S/Kgss</b>	<b>26,8</b>	<b>23,3</b>	<b>31,2</b>	<b>28,6</b>	<b>27,9</b>	<b>28,7</b>
Generación de vapor	Ton vapor/h	97,4	97,0	95,0	100,0		
Tiro Hogar	mmWC	0,4	2,2	1,0	-3,0		
Tiro Scrubber	mmWC	-8,9	-8,5	-9,4	-3,0		
Carga Ventilador	A	33,1	32,0	31,2	22,1		
Carga Bba.	A	18,0	18,0	18,0	18,0	X	X
pH Solución		13,3	13,2	13,2	13,2		
Presión antes de filtro	Kg/cm2	3,9	3,9	3,9	3,9		
Presión después de filtro	Kg/cm2	3,5	3,5	3,5	3,5		
		Medición antes del ingreso de gases a lavador de gases					
Flujo estandar seco	m3 s/h	16963,0	16158,0	16005,0	6968,0	16358,0	
Toneladas S.S/día	Ton/dia	726,0	712,0	720,0	721,0	724,0	
Velocidad de los gases	m/s	11,5	11,0	11,1	8,0	10,7	
Humedad de los Gases	%	38,3	38,1	37,9	61,9	35,7	X
Concentracion TRS	ppmv H2S	48,4	63,6	68,9	113,0	63,9	
Concentracion	mg/m3 est	67,5	88,6	96,0	157,5	89,0	
Emission	Kg H2S/dia	27,5	34,3	36,9	26,3	34,9	
<b>Emission TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S/Kgss</b>	<b>37,8</b>	<b>48,3</b>	<b>51,2</b>	<b>36,5</b>	<b>48,3</b>	

**Anexo 5 Mediciones de TRS Mayo y Junio 2009**

	Unidad	15 de Mayo	12 de Junio
		Medición en chimenea de estanque disolvedor	
		1	2
Flujo estandar seco	m3 s/h	13383,0	11499,0
Toneladas S.S/día	Ton/dia	715,0	698,7
Velocidad de los gases	m/s	8,6	8,0
Humedad de los Gases	%	35,5	39,8
Concentracion TRS	ppmv H <sub>2</sub> S	4,5	8,2
Concentracion	mg/m3 est	6,3	11,5
Emision	Kg H <sub>2</sub> S/dia	2,0	3,2
<b>Emision TRS</b>	<b>mg H<sub>2</sub>S/Kgss</b>	<b>2,8</b>	<b>4,5</b>