

Capítulo 14

Otros procesos térmicos y difusivos

Procesos térmicos y difusivos

Se llama proceso a una secuencia de pasos o cadena de sucesos que tiene lugar entre dos estados, inicial y final. Se llama proceso cíclico a aquél en que coinciden el estado inicial y el final. Se llama proceso iterativo a un proceso casi cíclico (las condiciones finales no coinciden con las iniciales) en el que se repiten los mismos pasos en cada iteración. Se denominan procesos térmicos a aquéllos en los que el sistema que evoluciona sufre transformaciones térmicas de interés (varía su temperatura y/o intercambia calor). Se denominan procesos difusivos en sentido amplio a aquéllos en los que existe flujo relativo de alguna especie en el sistema que evoluciona (ya sea por difusión pura o ligado a un movimiento convectivo).

Todos los procesos básicos considerados en capítulos precedentes (de compresión y expansión en una masa de control o un volumen de control, de cambio de fase, de mezclado, de reacción y de transmisión de calor) son procesos térmicos, y en los Caps. 11 y 12 se ha añadido un estudio de los procesos difusivos elementales.

De lo que se trata aquí no es de estudiar otros procesos elementales, térmicos o difusivos, sino de estudiar algunos procesos complejos (suma de procesos elementales) que forman sistemas térmicos, es decir, que se disponen conjuntamente para satisfacer un propósito común de ámbito térmico.

Algunos de estos sistemas térmicos ya han sido presentados en sus capítulos correspondientes, como p.e. los sistemas de acondicionamiento ambiental (Cap. 8), y otros serán tratados en capítulos posteriores por separado, como los procesos de combustión que, por su abrumadora importancia en el mundo actual, han merecido dos capítulos de dedicación.

Los procesos que se van a considerar en este capítulo son los de la tecnología de materiales (solidificación y purificación) y los de generación de calor y vapor, incluyendo una descripción de hornos y recuperadores de calor, y concluyendo con un estudio detallado de los sistemas de desalinización de aguas (de interés no sólo para procesos industriales sino principalmente para la producción de agua potable). No se ha incluido un estudio de procesos termodifusivos en reactores nucleares, pese a su indudable interés, debido a la cantidad de nuevos conceptos que habría que introducir.

Posteriormente, en los capítulos dedicados a las máquinas térmicas, se considerarán procesos térmicos cíclicos centrandó la atención en su interacción con el exterior (p.e., no se considerará allí el análisis de la generación y transmisión de calor, ni el más básico de la combustión). Algunos de esos procesos térmicos cíclicos también podrían funcionar sin partes mecánicas móviles (p.e. un frigorífico de absorción con bombeo por flotabilidad), por lo que conviene tener presente que esta división es puramente convencional. Otros procesos térmicos son de tipo iterativo (p.e. la desalinización multietapa o el refinó multipasada) y serán considerados en este capítulo, pero el énfasis principal es en procesos lineales (en contraposición a los cíclicos).

Procesos térmicos y difusivos en la tecnología de materiales

Los materiales ingenieriles suelen clasificarse en metálicos (metales y sus aleaciones) y no metálicos (plásticos, cerámicos, vidrios, fibras, fluidos, etc). Los materiales compuestos están constituidos por combinación heterogénea de materiales básicos (p.e. hormigón armado, resinas reforzadas con fibra de carbono, etc).

Los procesos de materiales pueden clasificarse en: procesos de extracción u obtención (p.e. reducción del mineral de hierro en un alto horno), procesos de refinó o transformación (p.e. paso de hierro a acero), procesos de conformación (fundición en molde, forja, estrusión, sinterizado) y procesos de acabado (p.e. temple y recocido de una pieza de acero). La palabra "tratamiento" térmico suele reservarse a estos últimos procesos en los que el material sólido no se vuelve a fundir. Estos procesos térmicos en fase sólida se basan en el incremento de movilidad de los átomos con la temperatura, lo que facilita la difusión de especies y permite realizar transformaciones alotrópicas (otras veces es el efecto combinado de la T y la p , como en el sinterizado de polvos).

En casos especiales, tienen también interés los procesos de materiales en fase gaseosa, como la deposición de substratos superficiales sobre soportes refrigerados, a partir del vapor generado al calentar el aditivo en un horno de vacío. Sin embargo, la mayoría de los procesos de materiales tienen lugar en fase líquida (en disolución o en fundido), porque la enorme movilidad favorece los intercambios másicos y energéticos.

Aunque el objetivo genérico de los procesos térmicos de materiales es conseguir una estructura externa e interna adecuada (p.e. unir dos piezas por soldadura con o sin aporte, conseguir una carburación superficial que proteja contra la abrasión, etc), una gran parte de los procesos tienen por objeto la separación de mezclas (sólidas, líquidas o gaseosas) y se pueden clasificar según el objetivo, en:

- Purificación (eliminar impurezas, tratando de que $1-x_{disolvente} \ll 1$).
- Concentración (eliminar disolvente, tratando de que $x_{disolvente} \ll 1$).
- Fraccionamiento (todos los componentes son de interés y se trata de separarlos).

Como ejemplo de estos procesos se va a estudiar con más detalle la purificación por zona fundida, por su interés científico y su aplicación en tecnologías avanzadas. Posteriormente se estudiará también la desalinización de aguas (las impurezas son las sales disueltas). Otros

procesos más corrientes, como los de secado de materiales (la impureza es el agua), concentración de disoluciones, destilación fraccionada, etc., o se han estudiado ya en otros capítulos, o son relativamente simples de analizar (al menos en primera aproximación).

Solidificación

El proceso de solidificación es de gran interés práctico (p.e. en el conformado por fundición) y está dominado por la transmisión de calor (evacuación de la entalpía de cambio de fase), aunque en la solidificación de mezclas los procesos de difusión de especies son también de primera importancia. Se sabe que 4000 años a. C. ya se hacían fundiciones de cobre, y 3000 años a.C. en Mesopotamia se moldeaba ya con la técnica de la cera perdida.

Por volumen producido, las técnicas de solidificación van desde los procesos de colada continua del acero en altos hornos, al crecimiento de monocristales en proceso de zona flotante.

El estudio de los procesos de solidificación y de refinado corresponde a la Termodinámica de la evolución, pues entran en juego no solamente las propiedades de equilibrio sino las de transporte de calor y masa (e incluso a veces van acompañados de procesos reactivos).

Los métodos básicos de solidificación controlada (unidireccionales) son:

- por gradiente constante (método de Bridgman), donde se hace pasar la muestra en régimen estacionario por un calentador (la velocidad de crecimiento es constante),
- por salto de temperatura constante, manteniendo los extremos de la muestra a temperatura fija (T y $T+\Delta T$) y los laterales adiabáticos (la velocidad de crecimiento será exponencialmente decreciente).

En general, la morfología del frente de solidificación puede ser:

- globular, a partir de la nucleación puntual, con crecimiento equiaxial,
- unidireccional, en frente plano, que si es inestable da lugar a una de las dos morfologías:
 - dendrítica o arborescente (el tamaño de los bultos es $\approx 10^{-5}$ m),
 - eutéctica, que corresponde a un crecimiento unidireccional pero no homogéneo de una mezcla que se segrega y crece en dos fases en paralelo.

El crecimiento equiaxial es inestable frente a indentaciones del frente, tanto si se trata de un compuesto puro como de una mezcla, ya que el calor que se libera en la solidificación ha de ser extraído hacia el líquido (subenfriado).

El crecimiento unidireccional de un compuesto puro es estable frente a indentaciones del frente, pues el calor se evacúa hacia la parte ya solidificada. Sin embargo, si se trata de una mezcla, el crecimiento se hace inestable para grandes velocidades debido a la variación con la concentración de la temperatura de cambio de fase, como se explica a continuación.

En el equilibrio bifásico de una mezcla, cuyo diagrama de fases será como el de la Fig. 14.1a, los perfiles de temperatura T y concentración c serán como los de la Fig. 14.1b. Cuando el frente se mueve lentamente en régimen estacionario, los perfiles de T y c serán como los de Fig. 14.1c, donde se ha representado también la temperatura de equilibrio bifásico $T_s(c)$ correspondiente a cada concentración c , que en la fase líquida vendrá dada por:

$$T_s(c) = T_s^* - mc_{liq} \quad \text{con} \quad m \equiv -\frac{\Delta T_{sol,liq}}{\Delta c_{sol,liq}} \quad \text{y también} \quad k \equiv \frac{c_{liq}}{c_{sol}} \Big|_{\text{equilibrio}} \quad (14.1)$$

siendo T_s^* la temperatura de solidificación de la especie mayoritaria pura, m la pendiente de la línea de liquidus y k el coeficiente de segregación correspondiente el equilibrio químico.

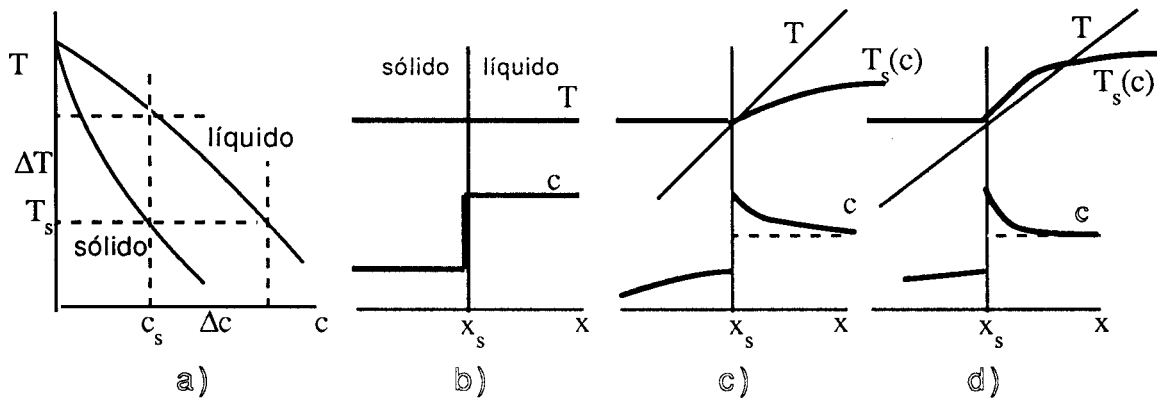


Fig. 14.1. a) Diagrama de fases temperatura-concentración (a) y tres secciones de los perfiles de temperatura y concentración en el entorno del frente de solidificación; b) en equilibrio; c) frente avanzando lentamente; d) frente avanzando rápidamente.

El déficit de soluto en la solidificación obliga a un transporte de soluto hacia el líquido lejano, que, en régimen estacionario, verificará:

$$\left(c_{liq} \Big|_{x=x_s} - c_{sol} \Big|_{x=x_s} \right) \frac{dx_s}{dt} = D_i \frac{dc_{liq}}{dx} \Big|_{x=x_s} \quad (14.2)$$

siendo D_i el coeficiente de difusión (se supone que no hay convección). Si la velocidad de avance del frente dx_s/dt es muy grande, de (14.2) se deduce que la pendiente dc_{liq}/dx también lo es, como se ve en la Fig 14.1d, lo que dará lugar a una variación de la $T_s(c)$ dada por (14.1) mayor que el gradiente de T impuesto, apareciendo una región en el líquido cuya temperatura es inferior a la de equilibrio bifásico (lo que se llama subenfriamiento constitucional), que desestabiliza el avance del frente (se corruga). De este análisis se desprende que existe una velocidad máxima de crecimiento estable, determinada por la igualdad de las pendientes.

Si la velocidad de solidificación va aumentando, el grado de subenfriamiento crece, pero si aumenta demasiado no se da tiempo a la reordenación atómica y el sólido formado no es cristalino sino vítreo (amorfo) como se desprende de la Fig. 14.2. La explicación es que al ser la velocidad de nucleación proporcional al grado de subenfriamiento, el tamaño de grano (región monocristalina) disminuirá al aumentar el subenfriamiento, y además, cuando el subenfriamiento aumenta, la velocidad de nucleación alcanza un máximo y luego disminuye, porque entra en juego la pérdida de movilidad en el líquido a bajas temperaturas (Fig. 14.2a).

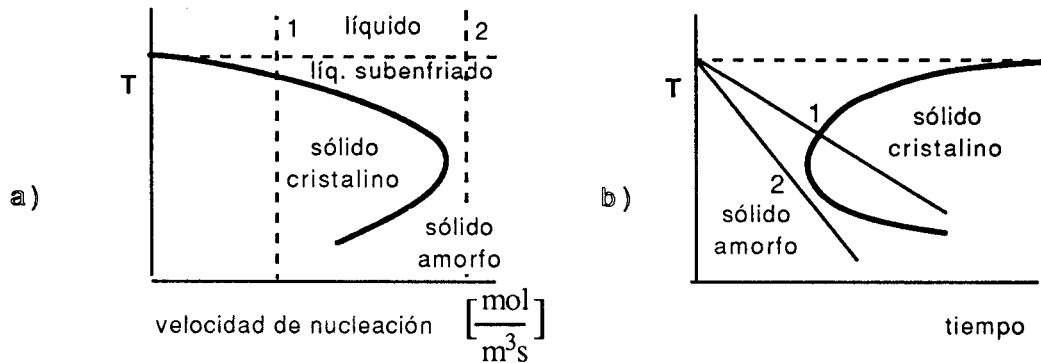


Fig. 14.2. Diagrama de subenfriamiento en función de la velocidad de nucleación (a) y su transformado el diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) (b); 1, enfriamiento lento; 2, enfriamiento muy rápido.

Purificación por zona fundida

La mayoría de los métodos de separación de componentes en mezclas (sólidas, líquidas o gaseosas) se basa en el hecho de que en el equilibrio bifásico, aunque los potenciales químicos sí son iguales, la composición de las fases es distinta; esta segregación se aprovecha para ir separando la mezcla (normalmente se requerirán varios procesos o pasadas).

En el procedimiento de zona fundida, desarrollado por Pfann en 1951 para la obtención de los primeros semiconductores¹, se trata de purificar un sólido, el cual se dispone en forma unidimensional (varilla, crisol alargado, etc) y se funde localmente. Al forzar el movimiento relativo de la zona fundida (lentamente), se consigue que el material resolidificado tenga menos impurezas; éstas van siendo arrastradas en disolución en la zona fundida hacia el extremo, que al final del proceso se desecha.

Esta técnica de zona fundida se utiliza para todo tipo de sólidos (que no se descompongan al fundirlos). Hasta 300 °C se utilizan crisoles de vidrio de borosilicato, hasta 600 °C se usan de sílice fundida (cuarzo), y hasta 1500 °C se usa crisol de platino; por encima de esta temperatura hay que trabajar sin crisol, manteniendo la zona fundida exclusivamente por fuerzas capilares. Esta última técnica, conocida por el nombre de zona flotante se utilizó por primera vez en 1952 para obtener germanio monocristalino, y sólo con ella pueden alcanzarse niveles de impurezas $<10^{-8}$, como los requeridos actualmente en la industria microelectrónica.

1. Pfann, W.G., "Principles of zone melting", J. Metals 4, 1952.

El proceso de zona fundida puede analizarse de una manera elemental con un modelo estrictamente unidimensional de sucesión de estados de equilibrio. Se supone que la difusividad en estado sólido es despreciable (es decir, una vez solidificado, la composición en un punto no varía con el tiempo), mientras que en estado líquido es grande y por tanto la composición en toda la fase líquida es uniforme para cada instante. Nótese que sólo se supone que hay equilibrio termodinámico en el frente de solidificación y no en el de fusión.

La ecuación que permite calcular la nueva composición tras una "pasada" de refino, a partir de la composición inicial, la ley de longitud de zona fundida impuesta en función del tiempo, y la constante de segregación k , es la de conservación de la masa total de impurezas, que establece que el incremento neto de impurezas en la zona fundida es causado por el avance de los frentes y la diferencia de concentración a ambos lados. Hay dos casos particulares que admiten solución analítica y son muy ilustrativos:

- la solidificación de una zona fundida de longitud $2L_o$ y concentración de impurezas x_o , una vez que se retira el aporte de calor. El nuevo perfil de concentraciones es $x(z)/x_o = k(L/z)^{(1-k)}$, siendo z la semilongitud de zona fundida en el instante t , como se muestra en la Fig. 14.3a.
- la solidificación de una zona fundida de longitud constante L_o (los frentes de solidificación y fusión avanzan en paralelo) y concentración de impurezas x_o , resultando $x(z)/x_o = 1 - (1-k)\exp(-kz/L_o)$, donde z mide la posición del frente de solidificación a partir del instante inicial, como se muestra en la Fig. 14.3b.

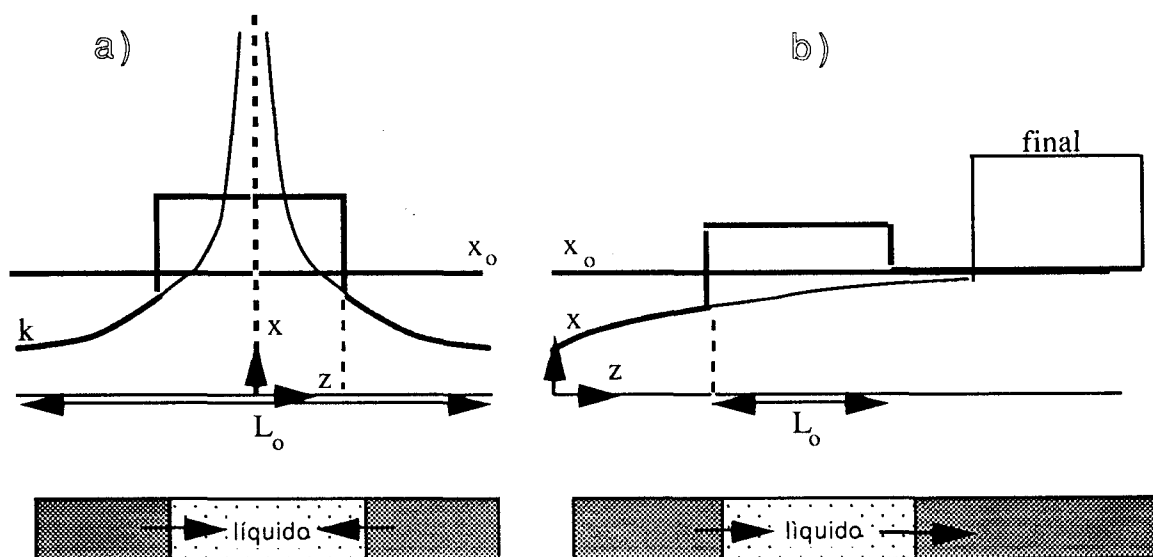


Fig. 14.3. Dos casos sencillos de proceso por zona fundida, mostrándose la geometría (abajo) y la concentración de impurezas (arriba): a) zona fundida una vez que se retira el aporte de calor, b) zona fundida avanzando con longitud constante. Se muestra un instante genérico (línea gruesa) y el instante final (línea fina).

Otros casos en los que p.e. la concentración inicial no es uniforme (como al cabo de una pasada) son fáciles de resolver numéricamente, y así estudiar el efecto del número de pasadas, de la longitud procesada, etc, de donde se extraen las siguientes conclusiones:

- conviene que la zona fundida sea lo más larga posible (para zonas flotantes esto viene limitado por la inestabilidad capilar, que impide formar zonas cilíndricas más largas que su circunferencia),
- la varilla de partida ha de ser suficientemente larga (más de 10 longitudes de zona fundida) para poder usar un amplio extremo de ella como depósito de impurezas,
- el grado de pureza disminuye en la dirección de avance,
- cada pasada debe ser más corta que la anterior, para no volver a fundir el extremo donde se han concentrado las impurezas,
- cada pasada es menos eficiente que la anterior, y no es rentable dar un número de pasadas superior al número de zonas fundidas que caben en la varilla.

Generadores de calor

Los tres tipos de equipos o instalaciones de mayor interés en termotecnia son los generadores de energía térmica (normalmente por combustión, aunque pueden ser eléctricos o nucleares), los cambiadores de calor, y las máquinas térmicas (motores, frigoríficos y bombas). Los generadores de calor se dividen a su vez en calderas (para producción de vapor de agua) y hornos (para utilizar directamente en procesos fisicoquímicos).

La combustión se realiza en la llamada cámara de combustión (que si es exterior al fluido de trabajo se suele llamar hogar), que pueden ser abiertas al exterior y funcionar en régimen continuo (hogares y turbinas de gas) o cerradas y funcionar cíclicamente (motores alternativos). La mezcla combustible se inyecta en la cámara de combustión (normalmente por separado, aunque en pequeños equipos a gas suele inyectarse premezclada), arde en los quemadores o mecheros (estabilizadores de llama) y, tras pasar por los cambiadores de calor si los hubiera, los gases quemados (contaminantes) salen por la chimenea.

Si no hubiera transmisión de calor, en la cámara se alcanzaría la temperatura de combustión adiabática, que es una variable termodinámica del equilibrio químico, pero debido a la transmisión de calor, ni siquiera en la propia llama se alcanza esa temperatura, y luego disminuye rápidamente hacia las paredes y corriente abajo. El campo de temperaturas dentro de la cámara es tan complicado de estudiar y tan difícil de medir, que para los cálculos de transmisión de calor se supone una única temperatura para los gases dentro de la cámara, T_g , la cual se define y calcula a partir del balance energético:

$$\dot{m} \left[c_{p_{entrada}} (T_{entrada} - T^\oplus) + PCI \right] = \dot{Q} + \dot{m} c_{p_{humos}} (T_{humos} - T^\oplus) \quad (14.3)$$

(que en realidad sirve de definición del poder calorífico inferior PCI cuando $\dot{Q} = 0$), donde \dot{m} , $T_{entrada}$ y T_{humos} se miden directamente, y para \dot{Q} se toma la relación empírica:

$$\dot{Q} = hA(T_g - T_w) + rA(T_g^4 - T_w^4) \quad (14.4)$$

siendo h y r dos constantes empíricas propias de la cámara, y siendo T_w la temperatura de la pared, que también se supone uniforme debido al fuerte acoplamiento radiativo. En la práctica, la T_g viene a resultar la media geométrica entre la temperatura de combustión adiabática (calculada) y la temperatura de la pared (medida), es decir:

$$T_g \approx \sqrt{T_{ad} T_w} \quad (14.5)$$

El rendimiento energético de la cámara de combustión se define como:

$$\eta_{comb} \equiv \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{combustible} PCS} = 1 - \frac{\left[\sum_{productos} v_i h_i(T_{salida}) - \sum_{reactivos} v_i h_i(T_{entrada}) \right]_{real}}{\left[\sum_{productos+reactivos} v_i h_i(T^{\oplus}) \right]_{completa}} \quad (14.6)$$

que resulta menor que la unidad porque $T_{salida} > T_{entrada}$ y porque la combustión real no es completa (salen compuestos parcialmente oxidados).

Según el quemador (que depende del tipo de combustible usado) las cámaras de combustión pueden ser:

- de gas: gas natural, gases licuados del petróleo o gases manufacturados (como el gas ciudad).
- de líquido: gasóleo o fuelóleo que se atomiza en el inyector para que se evapore rápidamente y arda.
- de polvo: similar al de líquido, pero no se inyectan gotitas sino carbón pulverizado.
- de lecho fluidizado: forzando aire a través de un lecho de arena y partículas de carbón.
- de parrilla: trozos de carbón, madera o basura soportados en una parrilla para que deje pasar aire.

La inyección, el atomizado, la evaporación, el mezclado, etc., requieren mucho espacio, y tiempo, y sin embargo se quiere que no abulte y que arda todo rápidamente, así que se establecen recirculaciones y promotores de turbulencia para pasar de los 0,3 MW/m³ de una llama normal a los 300 MW/m³ de las cámaras de combustión compactas. Hay que conseguir que la combustión sea lo más completa posible (para mayor economía y menor contaminación), que la distribución de temperatura sea uniforme (que no haya puntos calientes), que no se apague fácilmente, que el encendido sea sencillo, que la regulación sea fácil, que no haya mucha fricción (en las abiertas), que la llama sea estable (en las abiertas), y todo esto para los diferentes regímenes de carga.

En las turbinas de gas, la combustión ha de ser muy diluida para que la temperatura no sobrepase el límite metalúrgico ($T_{metal} \approx 1500$ K frente a $T_{llama} \approx 2500$ K), pero las mezclas muy pobres no arden, así que lo que se hace es derivar una fracción del flujo de aire para combustión cuasi-estequiométrica y diluir después con el resto (tubos de llama perforados). Además, para anclar la llama hay que obligar a que la velocidad del fluido reactante respecto al estabilizador de llama (mechero) sea del orden y algo mayor que la velocidad propia de propagación de la llama, que va desde unos 0,5 m/s para llamas laminares premezcladas de gas natural a unos 50 m/s para las llamas turbulentas de queroseno.

Generadores de vapor

Como el fluido de trabajo más importante en termotecnia es el vapor de agua (para generación de trabajo en turbinas de vapor y como fluido caloportador en toda la industria de procesos y en calefacción), tiene especial interés el equipo generador de vapor, que incluye el generador de calor por combustión y el cambiador de calor entre los gases quemados y el agua (caldera de agua, tubos evaporadores y tubos recalentadores), además de otros equipos auxiliares (precalentador del agua, del aire y del combustible, bombas de agua, aire y combustible, separador de polvo, y las instalaciones de medida y control). Normalmente se llama también caldera a la instalación completa.

Suele definirse el rendimiento energético de caldera como:

$$\eta_{caldera} \equiv \frac{\dot{m}_{agua} c_{agua} (T_{sale} - T_{entra})}{\dot{m}_{combustible} PCS} \quad (14.7)$$

(siendo *PCS* el poder calorífico superior), que resulta menor que la unidad porque, además del rendimiento de la cámara de combustión (14.6), hay que añadir las pérdidas de calor por las paredes de la caldera.

Aunque antiguamente el cambiador de calor de las calderas era una carcasa llena de agua atravesada por tubos por los que circulaban los gases quemados (calderas pirotubulares), hoy día (desde que Babcock y Wilcox la desarrollaron en 1867) casi todos son al contrario: los tubos transportan el agua y la carcasa es la cámara de combustión, la cual está recubierta por una camisa de agua o serie de tubos de pared, como se esquematiza en la Fig. 14.4.

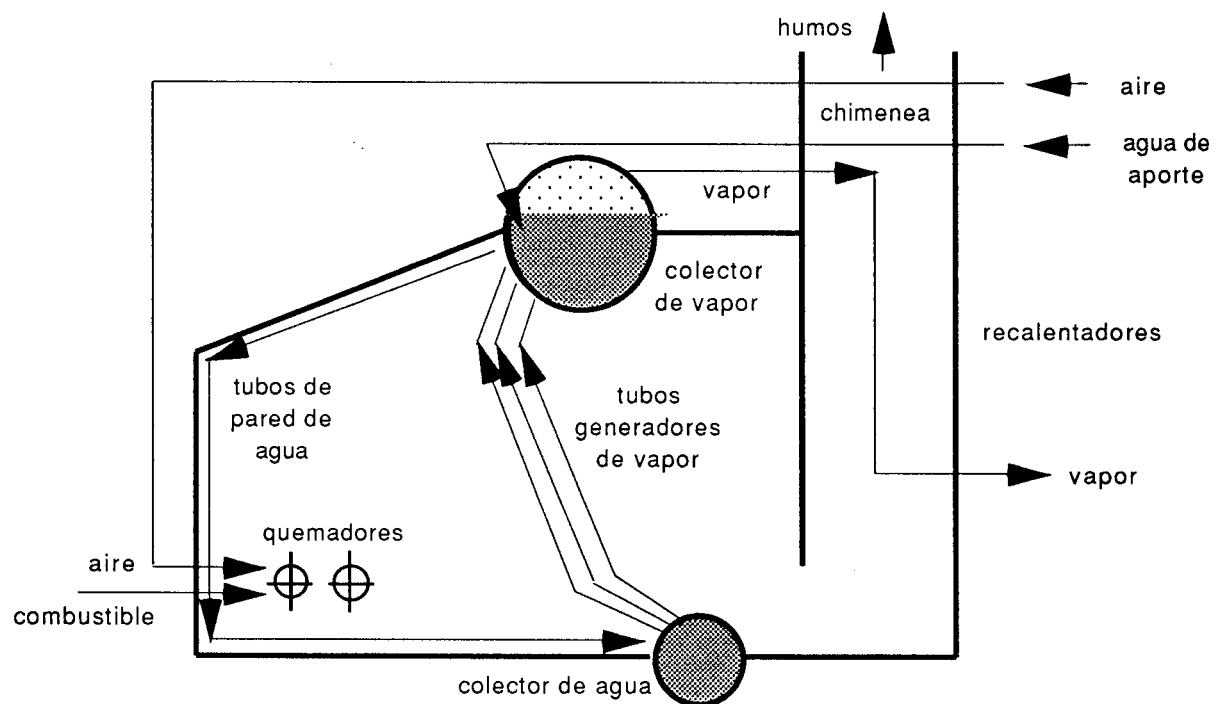


Fig. 14.4. Esquema simplificado de una caldera de vapor.

En régimen estacionario, las paredes de la caldera están tan calientes (su temperatura es muy uniforme porque aunque su conductividad térmica es pequeña el equilibrio se establece por radiación), que son ellas las que calientan la mezcla combustible tras la entrada, aunque tras la combustión la temperatura de los gases (≈ 2000 K) supera ampliamente la de la pared. Por eso, aunque parece lógico pensar que el primer cambiador en el sentido del movimiento de los gases quemados debería ser el recalentador de vapor, por tener el agua allí más temperatura (hasta 550 °C, frente a los 250 °C del evaporador), es en realidad el evaporador el que debe estar primero, pues es el que mejor aguanta la temperatura tan alta (la temperatura de los tubos del recalentador será aproximadamente la media entre la exterior y la interior, mientras que la de los tubos del evaporador será ligeramente superior a la del agua en ebullición, por el buen contacto térmico).

No toda la energía de la combustión pasa al agua (el rendimiento es del 75 al 85%) ya que parte sale con los humos, que arrastran productos inquemados y que además salen bastante calientes (sobre todo si hay impurezas de azufre, que dan SO_2 y si se enfriasen mucho condensarían para dar H_2SO_4 que es mucho peor); con los combustibles sólidos, además de los inquemados volátiles hay que añadir los fijados en la escoria.

Las pérdidas por transmisión de calor al exterior suelen ser pequeñas en los equipos grandes (de un 2% y aún menores si el aire que rodea la caldera es el que se utiliza para la combustión), aunque pueden llegar al 10% para calderas pequeñas (de una tonelada de vapor por hora) y aumenta mucho si funciona a carga parcial.

Se pueden obtener ahorros sustanciales si se dispone de analizadores de O_2 y de CO en la chimenea para regular el dosado y conseguir quemar con un 2% o 3% de exceso de aire, que da máxima temperatura de llama.

Incluso de la energía que pasa al agua hay que descontar las pérdidas por purga, para el rendimiento global de la caldera. Las purgas de agua caliente (Fig. 14.5) son necesarias para ir eliminando los sólidos no volátiles del agua de aporte (lo cual se hace hoy día automáticamente y con recuperadores de calor, porque con el fogonero de antaño se producían explosiones si era confiado, o se despilfarraba energía si era receloso).

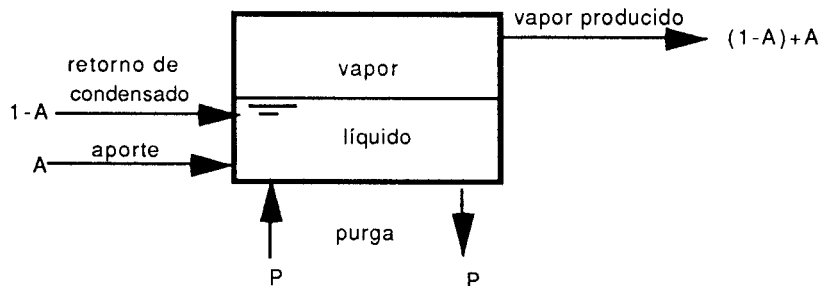


Fig. 14.5. Esquema de una caldera en la que se introduce agua nueva en la proporción $A+P$ y se extrae la fracción P para purgar las sales disueltas.

Para el análisis de la purga, llamando S_o a la proporción aceptable de sólidos disueltos en el agua dentro de la caldera (para que no precipiten), S_a a la del agua de aporte, P a la fracción de purga (masa del agua de la purga dividido por masa de vapor generado) y A a la fracción de agua aportada (Fig. 14.5), se tiene:

-balance másico de agua: se verifica idénticamente por la nomenclatura usada.

-balance de masa de sólidos: $AS_a + PS_a - PS_o = 0$.

-balance energético: $E_{combustión} = E_{vapor} + E_{purga} + E_{inquemados} + E_{escape\ caliente} + E_{ambiente}$

siendo $E_{combustión}$ el PCS de la combustión, E_{vapor} la energía que se lleva el vapor, E_{purga} la que se lleva la purga, $E_{inquemados} + E_{escape\ caliente}$ la que sale con los gases de escape en forma química y en forma térmica, respectivamente, y $E_{ambiente}$ la que se pierde por transmisión de calor.

El rendimiento del generador de vapor será el cociente entre E_{vapor} y $E_{combustión}$, y $E_{purga} = m_{vapor}P(h_p - h_A)$, siendo h_p y h_A las entalpías del agua de purga y del agua de aporte, respectivamente. Por ejemplo, para una caldera de 50 toneladas de vapor por hora, a 3,5 MPa, con $A=0,5$ y $S_a=250$ ppm (partes por millón), con la Norma UNE-9075 que limita S_o a 2500 ppm, el balance de sólidos dará una fracción de purga $P=0,055$ (2,8 ton/h), y el balance energético dará unas pérdidas por purga E_{purga}/E_{vapor} del 1,8% (habiendo supuesto que la energía del agua de purga, que sale a 516 K por estar en equilibrio bifásico a 3,5 MPa, no se aprovecha).

El tratamiento del agua de aporte en los generadores de vapor también es importante. Las sales duras (de Ca y Mg) formarían costras aislantes que elevarían la temperatura de la pared, disminuyendo su resistencia mecánica y llegando a explotar por la presión, por la que se ablandan con resinas intercambiadoras de iones (se pasan a Na^+). Los gases disueltos (O_2 , N_2 y CO_2), al desprenderse formarían burbujas en el agua que en la pared darían puntos calientes y con la oxidación podrían ocasionar perforaciones, así que se eliminan, normalmente por depresión, con eyectores de vapor. De esta manera se consigue que el vapor generado llegue a no tener más de 1 ppm de impurezas (que es la máxima pureza de un producto a escala industrial; hasta el agua destilada ya suele tener unas 10 ppm).

Hornos

Los hornos son generadores de calor destinados a la realización de procesos fisico-químicos (cocción de alimentos, descomposición de menas, tratamientos térmicos de materiales, etc). Suelen ser de combustión o eléctricos (en algunos casos la misma sustancia a tratar es el combustible: obtención del acero a partir del hierro conteniendo carbono, azufre y fósforo; tostación de sulfuros, aluminotermia, etc). Normalmente basta con generar altas temperaturas, pero en algunos hornos para tratamientos térmicos hay que mantener también un gradiente de temperatura controlado a lo largo del horno, y a veces es importante controlar la composición de la atmósfera interna.

Para la eficiencia energética de los hornos es muy importante evitar los encendidos y apagados (o minimizar la masa térmica si no se puede operar en continuo), y también debe evitarse el abrir y cerrar puertas (o si no, poner exclusas). Hay que aislar bien, con material refractario para que, además de resistencia térmica, tenga resistencia mecánica. Como el aire es un aislante térmico y la convección natural es pequeña porque las dimensiones verticales

son pequeñas, la transmisión de calor dentro del horno está gobernada por la radiación térmica.

Pese a que la energía eléctrica es unas tres veces más cara que la de los combustibles, muchas veces sale más rentable el horno eléctrico que el de combustión porque no se contamina ni la carga ni el ambiente, el control y la regulación son más sencillos, suelen tener menor inercia térmica, suelen ser más baratos de instalación, no se necesita almacenar combustible, responden más rápidamente, y hay más variedad (de efecto Joule, de inducción, microondas, infrarrojos, arco, bomba de calor, etc). Algunas veces es importante que el calentamiento no sea superficial (como lo sería con combustibles o resistencia eléctrica exterior) sino que sea volumétrico (que se consigue con radiofrecuencia, microondas o simplemente usando la carga como resistencia eléctrica).

Como una especie de horno degenerado, se pueden incluir aquí los métodos de cocción sobre superficies calientes. Ya en el siglo XVI se había extendido el uso de la cocina de carbón, donde se quemaba éste en un receptáculo de hierro, ventilado por puertas, disponiendo el puchero sobre una placa de hierro o de cobre con más o menos agujeros, o una parrilla o entramado de varillas.

La utilización de combustible gaseoso en el siglo XIX supuso un gran avance: encendido y apagado inmediato, mejor regulación, y menor contaminación. En el siglo XX, al utilizar las placas eléctricas se consiguió eliminar la contaminación in situ y se simplificó la limpieza, pero se volvió a la gran inercia del encendido y apagado.

Los desarrollos más novedosos de estos hornillos son los de placa vitrocerámica y los de placa de inducción. La placa vitrocerámica no es más que un material refractario fácilmente limpiable y parcialmente transparente, que transmite eficazmente la energía térmica de una llama, de una resistencia eléctrica o de una lámpara halógena, desde la parte inferior a la superior. La placa de inducción no transmite calor ni radiación térmica, sino radiación electromagnética de varios kilohertzios (es decir, de baja frecuencia respecto a la visible, pero de alta frecuencia respecto a los 50 Hz típicos de la electrotecnia). Esta radiofrecuencia genera corrientes secundarias en los materiales ferromagnéticos (hierro, acero esmaltado, acero inoxidable con aditivos magnéticos, etc) que calientan directamente el recipiente.

Los rendimientos energéticos típicos alcanzables en el calentamiento de un litro de agua en un cazo son: 41% con placa eléctrica, 50% con placa vitrocerámica eléctrica, 51% con mechero de gas, 56% con placa vitrocerámica halógena, 72% con placa de inducción.

Recuperadores de calor

Se tratará aquí de la recuperación de calor de los gases de escape. Otros recuperadores de calor como los regeneradores en los ciclos Brayton, Stirling y Ericson, o los usados para precalentar o preenfriar el aire de renovación en las aplicaciones de aire acondicionado, o del agua de purga de las calderas, se han visto en otra parte). La diferenciación entre un sistema de recuperación de calor y uno de cogeneración (ver Cap. 17) es puramente convencional (p.e., la calefacción en un automóvil ¿es recuperación de calor o cogeneración?)

Este aprovechamiento energético no es nuevo; ya lo utilizaban los romanos en sus "glorias", que no eran más que los actuales recirculadores de chimenea (Fig. 14.6).

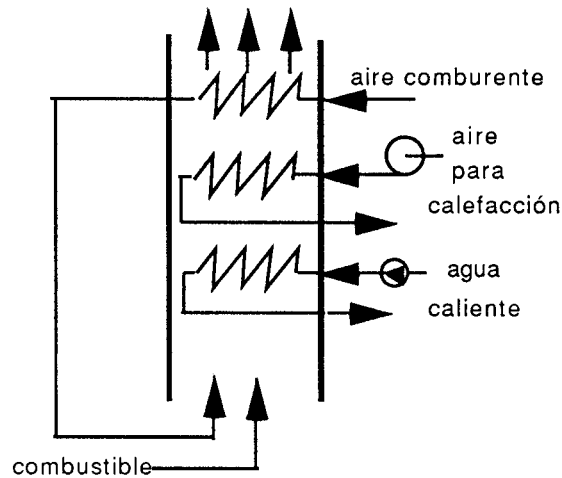


Fig. 14.6. Recirculador de aire (y calentador de agua) en una chimenea.

Se trata de aprovechar el calor residual de los gases de escape para precalentar el aire, el combustible, y el agua que normalmente se utiliza para calefacción o como fluido motriz. El cambiador donde se precalienta el agua del ciclo Rankine antes de pasar a la caldera se llama economizador y con él se consigue un importante ahorro. Como ya se ha indicado, no conviene bajar la temperatura de los humos por debajo de 150 °C si el combustible lleva azufre, esto es, por debajo de la temperatura de rocío ácido que corresponde al equilibrio líquido-vapor de la mezcla humos-secos más vapor de agua más vapor de H_2SO_4 , porque condensaría ácido sulfúrico sobre las tuberías del economizador, que al ser de hierro para aguantar la presión del agua (de 2 a 20 MPa), se produciría una fuerte corrosión. A esas bajas temperaturas de humos sí que se pueden poner tuberías de vidrio al borosilicio (resistentes a la corrosión, pero no a la presión) para precalentar el aire de la combustión, e incluso utilizar después los humos para desecar el carbón si tiene humedad (u otras aplicaciones de secado sucias).

Desalinización de aguas

La práctica totalidad del agua del planeta² es agua salada y sin embargo los sistemas vivos necesitan agua 'dulce'; y no sólo se necesita agua dulce en agricultura, ganadería y consumo humano, sino en la mayoría de los procesos industriales, ya que el agua salada es corrosiva y produce depósitos que obstruyen la circulación. Se puede considerar que el agua salada marina tiene una media de 30 000 ppm (partes por millón en peso) de sales disueltas, aunque en los mares tropicales puede llegar al doble y en los polares a menos de la mitad, mientras que el agua dulce sólo tiene unas 300 ppm de sales disueltas.

Afortunadamente, el ciclo hidrológico movido por el calentamiento solar no uniforme ni estacionario del mar, destila el agua (el agua de lluvia sólo tiene unas 10 ppm de sales

2. La cantidad total de agua en la Tierra equivale a una capa de 3 km de profundidad sobre todo el globo, y sólo el 2% es agua dulce, estando el 87% de ella helada y la mayor parte del resto en forma subterránea.

disueltas) y luego la precipita en las montañas donde adquiere los minerales adecuados que dan lugar al agua potable y a las de regadío. Pero no siempre se dispone en tiempo y lugar de agua potable (desiertos, zonas semidesérticas como el Sur de España, zonas costeras sin recursos hídricos, tráfico marítimo, etc).

Otras veces no es el agua de mar la que se quiere desalinizar, sino la de manantiales y pozos salobre, cuya salinidad típica es de unas 3000 ppm, bien sea para la producción de agua potable o de riego. Por último, también hay que tener en cuenta los procesos de reciclaje de aguas residuales de la actividad humana (industrial, doméstica y metabólica). Aquí no se va a considerar más que el proceso general de desalinización, y no otros procesos de tratamiento de aguas también de gran interés industrial (como p.e. la separación de aguas aceitosas) o sanitario (como p.e. la esterilización del agua y otros procesos de potabilización o de reciclaje de aguas). Sin embargo, sí conviene citar el procedimiento general de potabilización de aguas:

- Si el contenido en partículas en suspensión, en sales y en materia orgánica disueltas no es muy grande, basta con hervir el agua, con lo que se desactivan (mueren) la mayoría de gérmenes patógenos, o añadir pastillas de hipoclorito sódico o cálcico ('pastillas de cloro'), o irradiar con luz ultravioleta. El organismo humano suele acabar adaptándose al consumo de aguas poco potables, pero el cambio de un agua a otra, aun siendo ambas aceptables, suele ocasionar descomposición intestinal.
- Si además hay muchas partículas en suspensión, se pasa el agua por un filtro de arena fina o de carbón activado (que también retiene el exceso de cloro).
- Si además hay que eliminar materia orgánica disuelta, se ponen filtros especiales o se hace burbujear aire para su descomposición aerobia.
- Si además hay que eliminar sales, hay que destilar (o utilizar un aparato de bombeo por ósmosis inversa), y luego añadir CaCl_2 y NaHCO_3 , ya que el agua destilada no es buena para beber (tiene un sabor muy raro) ni para usos industriales (por el H_2CO_3 disuelto).

En algunas aplicaciones industriales (en particular en las turbinas de vapor) se necesita vapor de agua puro, con concentraciones de sal del orden de 1 ppm (la primera destilación suele arrastrar unas 10 ppm, por lo que se realizan varias destilaciones en cascada), exento de gases disueltos, de un pH neutro o ligeramente alcalino para evitar incrustaciones, etc., y se usan varios aditivos para conseguirlo. La salinidad es fácil de medir por conductometría eléctrica de la disolución, llegándose a resoluciones de 0,1 ppm.

Alrededor del 60% de la capacidad mundial de desalinización de agua (que es de unos 10^7 m³/día) se encuentra instalada en la península arábiga³, donde comenzó el desarrollo a gran escala de plantas potabilizadoras en los años 50 (por entonces se construyó una planta de 2500 m³/día en la isla de Lanzarote).

3. P.H. Abelson, "Desalination of brackish and marine waters", Science 251, p. 1289, 1991.

La Fig. 14.7 presenta los métodos térmicos más comunes utilizados en la desalinización de aguas. Aunque en los últimos años se están construyendo plantas comerciales para desalinizar el agua de mar por ósmosis inversa (Cap. 7), y a pesar de que la mayoría de las plantas recientes de desalinización de aguas de pozo salobres y algunas plantas móviles sí que utilizan la ósmosis inversa (e incluso la electrodiálisis si la concentración en sales es pequeña), las mayores plantas comerciales (con más del 70% de la producción mundial) son térmicas, predominantemente del tipo esquematizado en la Fig. 14.7b.

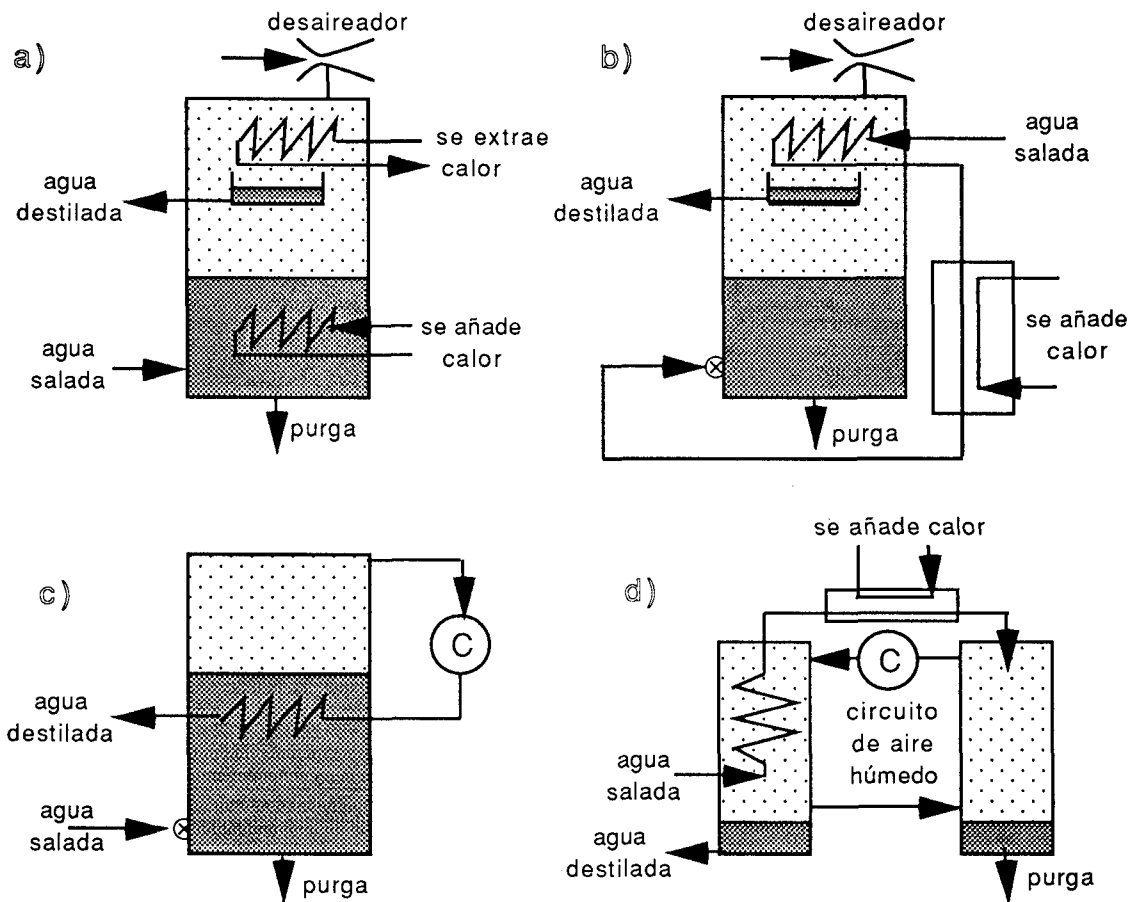


Fig. 14.7. Métodos térmicos de desalinización de aguas: a) destilación simple por calentamiento (suele operarse en depresión); b) destilación por expansión brusca de líquido saturado; c) destilación por compresión de vapor; d) destilación por arrastre con aire. C = compresor.

Las plantas del tipo de la Fig. 14.7c son muy sencillas (fáciles de construir y con poco gasto de mantenimiento), pero requieren un aporte apreciable de energía mecánica, mientras que las de los otros tres tipos pueden funcionar con el calor residual de plantas de generación de potencia eléctrica, necesitando muy poca potencia mecánica (para las bombas de líquido o para el soplador del aire húmedo de la Fig. 14.7d), por lo que la combinación central eléctrica + planta desalinizadora es común (la entrada de energía a la planta suele ser vapor a 0,3 MPa, funcionando las turbinas de la central a contrapresión).

El coste energético mínimo de separación del agua salada, para una concentración media del mar de 30 000 ppm (30 gramos por kilo) se dedujo en el Cap. 7 mediante la ósmosis inversa

reversible, resultando ser de $2,47 \text{ MJ/m}^3_{\text{agua}}$, que a unas 3 Pta/MJ son $7,4 \text{ Pta/m}^3_{\text{agua}}$, mientras que en realidad el coste total (inversión más producción, siendo preponderante el coste energético) es superior a $200 \text{ Pta/m}^3_{\text{agua}}$.

Es interesante notar que si se llegase a destilar agua a menos de $25 \text{ Pta/m}^3_{\text{agua}}$ se ampliaría enormemente la demanda, pues a esos precios resulta rentable su utilización agrícola para regadío. Nótese que estos precios son a pie de planta y sin tasas; el usuario doméstico en Madrid (donde se toma el agua de los ríos de montaña a 50 km, sin apenas tratamiento) la paga a $100 \text{ Pta/m}^3_{\text{agua}}$.

Por otra parte, cada vez han de ser mayores las necesidades de reciclaje de aguas residuales para paliar los graves trastornos ecológicos que causa la actividad humana en el mundo actual. Para dar una idea de esta tendencia, piénsese que en 1950 sólo había $0,8 \cdot 10^9$ habitantes urbanos en el mundo (menos del 30%), mientras que en 1990 ya hay $2,3 \cdot 10^9$ (casi el 50% de la población mundial), y que las necesidades medias de suministro de agua doméstica varían de unos 10 litros por persona y día en zona rural a unos 300 litros por persona y día en zona urbana desarrollada⁴.

RECAPITULACION

1. Se presenta una discusión general sobre tipos de procesos y en particular relativo a los procesos térmicos y de difusión de especies.
2. Se describen los procesos térmicos y difusivos más relevantes en la tecnología de materiales.
3. Como ejemplo más significativo se analiza el proceso básico de solidificación unidireccional de sustancias puras y de mezclas, y como problema más novedoso se presenta el de solidificación por zona fundida, del cual se hace un estudio pormenorizado.
4. Se da una descripción de los generadores de calor y se analiza la problemática de la modelización de la transmisión de calor dentro de la cámara de combustión.
5. Una de las aplicaciones industriales más comunes de la generación de calor es para generar vapor en calderas, describiéndose aquí su funcionamiento.
6. Como temas ligados a la generación de calor, se analiza la problemática general de los hornos y de la recuperación de calor.
7. Por otra parte, y dentro de los ejemplos de procesos térmicos y difusivos de gran interés industrial, se presenta un estudio de los métodos de desalinización de aguas.

4. "World resources", World Resources Institute, UNO, 1990.

PROBLEMAS

14.1. Una caldera de rendimiento térmico 0,85 produce 50 toneladas por hora de vapor saturado a 3,5 MPa. La mitad se utiliza para obtener trabajo en una turbina de condensación a 40 °C (con un rendimiento isentrópico del 80%) y el condensado se retorna a la caldera mediante una bomba, y la otra mitad se consume para un cierto proceso térmico (no retorna). La caldera se alimenta con un flujo de agua de aporte que contiene 250 ppm en peso de sales disueltas, por lo que se ha dispuesto una purga en régimen continuo para que el agua en la caldera no supere la concentración máxima de 2500 ppm recomendada (norma UNE-9075). Se pide:

- a) Esquema de la instalación y diagrama *T-s* de los procesos.
- b) Gasto de purga.
- c) Potencia térmica necesaria para operar la caldera.
- d) Pérdidas energéticas relativas debidas a la purga.
- e) Potencia producida por la turbina y condiciones de salida.
- f) Trabajo requerido por las bombas de agua, suponiendo un rendimiento adiabático de 0,75.
- g) Gasto de combustible de poder calorífico inferior 40 MJ/kg.

Sol.: b) $\dot{m} = 0,78 \text{ kg/s}$; c) $\dot{Q} = 38,4 \text{ MW}$; d) 2%; e) $P = 5 \text{ MW}$, $x = 0,81$; f) $P = 68 \text{ kW}$; g) $\dot{m}_{comb} = 1,13 \text{ kg/s}$.

14.2. La caldera de una turbina de vapor consume 26,7 ton/h de un carbón de poder calorífico 33,25 MJ/kg para pasar 325 ton/h de agua que entra a 12,5 MPa y 200 °C hasta vapor a 9 MPa y 500 °C, el cual genera en la turbina 81 MW. Se pide:

- a) Rendimiento térmico de la caldera.
- b) Rendimiento térmico de la planta.

Sol.: a) $h = m_w \Delta h_w / (m_{comb} h_r^\oplus) = 0,93$; b) $P / (m_{comb} h_r^\oplus) = 0,33$.

14.3. La figura representa una instalación para destilar agua. Se sabe que el intercambiador de calor I tiene un rendimiento de 0,7. Como el agua de aporte en A contiene 500 ppm (parte por millón, en peso) de sólidos no volátiles, y no se quiere sobrepasar una concentración de 4000 ppm en el evaporador E, se realiza un purga en P, en régimen continuo. El compresor C da una relación de presiones de 1,8 con un rendimiento adiabático de 0,8, y se quiere obtener un litro/min de agua destilada en D. Suponiendo que la temperatura del agua destilada a la salida de la cámara E es de 5 °C superior a la de dicha cámara, y que la porción de sales disueltas permite utilizar los datos térmicos del agua pura también para la disolución, se pide:

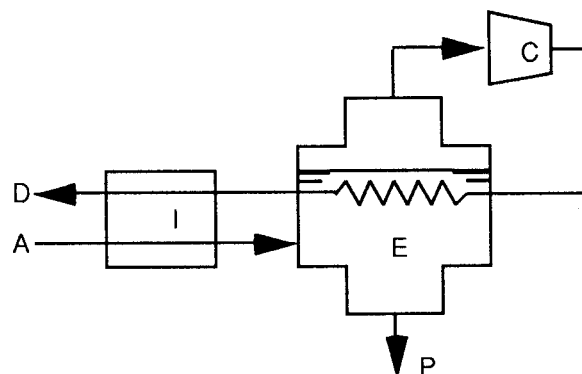


Fig. P-14.3.

- Representación del proceso en un diagrama $T-s$.
- Gasto de agua de aportación.
- Temperatura y presión de la cámara E.
- Temperatura y presión en la salida D.
- Potencia requerida.

Sol.: b) $\dot{m}=0,019 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$; c) $T=356 \text{ K}$, $p=48 \text{ kPa}$; d) $T=310 \text{ K}$, $p=86 \text{ kPa}$; e) $P=2,2 \text{ kW}$.

14.4. La figura representa una instalación para eliminar las sales del agua de mar en una planta potabilizadora. El agua de mar se toma en condiciones ambiente mediante la bomba B1, pasando a continuación por un cambiador de calor C1 del que sale a una temperatura inferior en $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a la de la cámara adiabática N. Tras este precalentamiento la corriente pasa por el cambiador de calor C2 calentado por vapor saturado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, saliendo el líquido saturado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual sufre una expansión en la válvula V, descargando en la cámara. El vapor asciende a la parte superior y se condensa en el cambiador de calor C1, goteando sobre una bandeja que recoge el agua. Las bombas B2 y B3 envían al exterior el agua dulce y la salada, respectivamente. Se desea obtener $55 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ de agua dulce. Suponiendo que las propiedades térmicas del agua salada son iguales a las del agua pura, se pide:

- Esquema, en el diagrama $T-s$, del proceso seguido por la corriente.
- Establecer los balances másico y energético de la cámara de niebla N.
- Presión que debe dar la bomba B1.
- Temperatura y presión en la cámara N.
- Gasto que debe pasar por B1.
- Calor intercambiado en C1.
- Calor intercambiado en C2.
- Energía que consumen las bombas.
- Gasto mínimo de vapor necesario en C2.

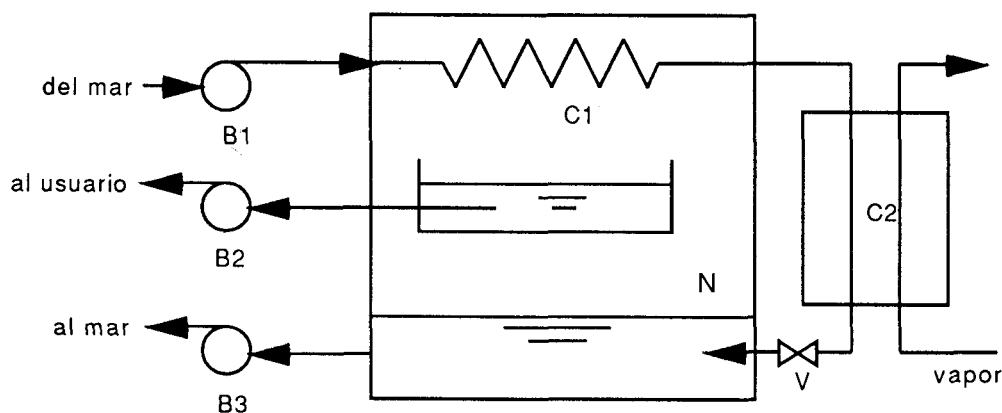


Fig. P-14.4.

Sol.: c) $p=200 \text{ kPa}$; d) $T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p=30 \text{ kPa}$; e) $\dot{m}=559 \text{ kg/s}$; f) $\dot{Q}=128 \text{ MW}$; g) $\dot{Q}=141 \text{ MW}$; h) $P=60,5 \text{ kW}$, $P=3,8 \text{ kW}$, $P=38 \text{ kW}$; i) $\dot{m}=66,8 \text{ kg/s}$.