XXXIV.- CONTROL Y ELIMINACIÓN DE LOS NO_x

pfernandezdiez.es

Mecanismos de formación de los NO_x	*1293*
NO_x térmico	*1294*
NO_x del combustible	*1295*
Vías de reacciiones	*1296*
Efecto del NO_x sobre la salud y medio ambiente	*1297*
Ozono/huminiebla fotoquímica	*1297*
Lluvia ácida	*1297*
Partículas sólidas en suspensión	*1297*
Control de las emisiones de NO_x en generadores de vapor	*1298*
Tratamientos previos a la combustión	*1298*
Técnicas de combustión	*1299*
Técnicas de postcombustión	*1299*
Técnica de la reducción selectiva no catalítica (SNCR)	*1301*
Reducción selectiva catalítica (SCR)	*1308*
Catalizadores	*1310*
Catalizadores de metales ordinarios y aleaciones	*1311*
Catalizadores de zeolita	*1312*
Catalizadores de metales preciosos	*1312*
Consideraciones sobre el amoniaco y estequiometría	*1313*
Parrilla de inyección de amoníaco (AIG)	*1314*
Ubicación del sistema (SCR) en una unidad generadora de vapor	*1315*
Ubicación con elevadas concentraciones de polvo en el lado caliente	*1318*
Ubicación con bajas concentraciones de polvo en el lado frío	*1318*
Futuro	*1319*
Referencias	*1320*

Los óxidos de nitrógeno NO_x constituyen uno de los principales contaminantes emitidos durante el proceso de combustión, la mayor parte de los cuales se relacionan con el transporte; para su control se pueden emplear una serie de procedimientos. Los automóviles y otros vehículos generan la principal fuente de emisiones de NO_x; las plantas térmicas de producción de energía contribuyen con un cuarto de las emisiones globales; el NO es un gas incoloro, mientras que el NO_2 es un gas de color pardo, que crea una pluma visible sobre la chimenea.

XXXIV.1.- MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS NO_x

Los NO_x se refieren a un conjunto de emisiones de óxido nítrico NO, de dióxido nítrico NO_2 y trazas de otros, generados en la combustión.

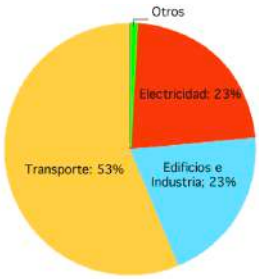


Fig XXXIV.1.- Fuentes de emisión de NO_x

La combustión de cualquier combustible fósil produce un determinado nivel de NO_x debido a las altas temperaturas y a la disponibilidad de oxígeno y nitrógeno, tanto en el aire comburente, como en el combustible. Las emisiones de NO_x generadas en los procesos de combustión están constituidas por un 90÷95% de NO, y el resto por NO_2; cuando los humos abandonan la chimenea, una gran parte del NO se oxida en la atmósfera, pasando a NO_2.

El NO_2 presente en los humos crea el penacho grisáceo que se puede ver saliendo de la chimenea de una planta energética. Una vez en la atmósfera, el NO_2 interviene en una serie de reacciones que forman contaminantes secundarios.

El NO_2 puede reaccionar con la luz solar y con radicales de hidrocarburos, para producir componentes fotoquímicos de huminiebla (presencia de humos y niebla en algunas ciudades) y de lluvia ácida.

Hay dos mecanismos normales de formación de los NO_x: $\begin{cases} \text{- } térmico \\ \text{- } del\ combustible \end{cases}$

NO_x TÉRMICO.- Denomina al NO_x formado, a alta temperatura, por la oxidación del nitrógeno que se encuentra en el aire comburente; su velocidad de formación depende de la temperatura y del tiempo de permanencia en la misma.

Normalmente se forman cantidades significativas de NO_x en condiciones de oxidación por encima de los 2200ºF (1204ºC), aumentando de forma exponencial con la temperatura; en esta situa-

ción, el N_2 y el O_2 moleculares presentes en la combustión, se disocian y pasan a su estado atómico, participando en una serie de reacciones, siendo uno de los productos el NO.

Las tres reacciones principales participantes en el proceso, son: $\begin{cases} N_2 + O \rightarrow NO + N \\ N + O_2 \rightarrow NO + O \\ N + OH \rightarrow NO + H \end{cases}$

Los factores requeridos en una combustión completa: $\begin{cases} Temperatura\ alta \\ Tiempo\ prolongado\ de\ residencia \\ Turbulencia\ elevada \end{cases}$, (las tres T de la combustión), tienden a incrementar la formación del NO_x térmico, por lo que se precisa de un cierto compromiso entre la combustión efectiva y la formación controlada de NO_x.

La formación del NO_x térmico se controla reduciendo las temperaturas máxima y promedia de la llama, y se puede conseguir mediante una serie de modificaciones en el sistema de combustión:

- Empleando quemadores de mezcla controlada, que reducen la turbulencia en la región de la llama próxima al quemador, retardando el proceso de combustión, lo que disminuye la temperatura de la llama, ya que de ella se extrae energía antes de que se alcance la temperatura máxima

- Mediante el escalonamiento de la combustión, aportando inicialmente una parte del aire comburente, por lo que el combustible se oxida parcialmente quedando relativamente frío respecto al resto del aire comburente, que se añade posteriormente, para completar el proceso de combustión

- Mezclando en el quemador parte de los humos generados con el aire comburente, configurando una recirculación de humos; de esta forma se incrementan los gases a calentar con la energía química del combustible, reduciéndose la temperatura de la llama

Estas tecnologías se han utilizado eficientemente para reducir la formación de NO_x quemando gases, aceites y carbones; su utilización, o una combinación de las mismas, depende de los costes, del combustible y de los requisitos reguladores.

Para aquellos combustibles que no tienen cantidades significativas de nitrógeno estructural, como el gas natural, el NO_x térmico se convierte en el principal contribuyente a las emisiones globales de NO_x siendo las tecnologías citadas efectivas para su control.

NO_x DEL COMBUSTIBLE.- La principal fuente de emisiones de NO_x procedentes del nitrógeno estructural contenido en los combustibles, como parte de compuestos orgánicos en los carbones y aceites, se debe a la conversión del nitrógeno en NO_x durante el proceso de combustión.

El NO_x del combustible contribuye aproximadamente al 50% de las emisiones totales incontroladas, cuando se queman aceites residuales, y a más del 80% en el caso de quemar carbones. Durante el proceso de combustión, el nitrógeno se libera como radical libre que forma NO o NO_2.

El nitrógeno del combustible es un factor principal en las emisiones de NO_x, pero sólo se convierte en NO entre un $20 \div 30\%$; la mayor parte del NO_x del combustible formado, se realiza a través de una serie de reacciones, no bien conocidas, aunque parece que dicha conversión tiene lugar mediante dos vías separadas, Fig XXXIV.2.

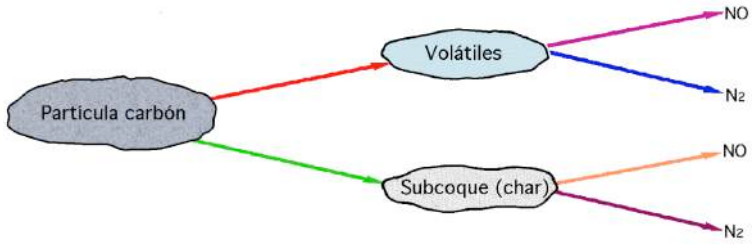


Fig XXXIV.2.- Formación de NO_x a partir del nitrógeno contenido en el combustible, durante el proceso de combustión

Primera vía de reacciones.- Durante la fase inicial de la combustión, se produce la oxidación de las especies volátiles del nitrógeno; en la fase de desprendimiento, y antes de la oxidación de los componentes volátiles en la zona de postcombustión, el nitrógeno reacciona formando diversos compuestos intermedios, en las regiones de llama ricas en combustible, que se oxidan formando NO o se reducen a N_2, formación que depende de la relación estequiométrica local, combustible/aire. Se estima que este mecanismo de desprendimiento de volátiles contribuye a la formación de un $60 \div 90$ % del global del NO_x del combustible.

Segunda vía de reacciones.- Se caracteriza por la liberación de radicales de nitrógeno durante la combustión de la fracción de subcoque (char) del combustible; estas reacciones son mucho más lentas que las correspondientes a las especies volátiles. La conversión del nitrógeno estructural en NO_x depende de la estequiometría, siendo independiente de las variaciones de temperatura en la zona de combustión; esta conversión se puede controlar, en las etapas iniciales de la combustión, reduciendo el oxígeno disponible, de forma que, una gran parte del nitrógeno liberado durante la fase de desprendimiento de volátiles se reduce a N_2; ésto es así, porque los radicales de hidrocarburos desprendidos durante la liberación de volátiles, compiten frente al nitrógeno en la captura del oxígeno libre disponible.

Las técnicas que controlan la estequiometría en la zona del desprendimiento inicial de volátiles, tales como las que producen $\begin{cases} \textit{las mezclas de combustible-aire} \\ \textit{la combustión escalonada} \end{cases}$, dan lugar a reducciones significativas en las emisiones de NO_x.

Una parte del NO_x formado en la oxidación del nitrógeno estructural del combustible, en las zonas ricas en combustible, constituye el NO_x inmediato, nombre que se le asigna por su muy temprana formación durante el proceso de combustión. Al principio, este NO_x se identificaba como diferencia entre las cantidades de las emisiones del NO_x térmico, observadas y calculadas.

El NO_x inmediato aparece como consecuencia de la formación de especies intermedias de cianuro de hidrógeno (HCN) y de la reacción entre el nitrógeno molecular y los compuestos hidrocarburados, reacción a la que sigue la oxidación del HCN a NO.

Aunque la formación del NO_x inmediato depende muy poco de la temperatura, dicha dependencia se hace más relevante en las condiciones de las zonas ricas en combustible. Los modernos quemadores se diseñan para reducir los picos de temperatura de las llamas, mediante el control de la mezcla *combustible-aire*. La combustión se inicia en zonas ricas en combustible y se forma el NO_x inmediato, en concentraciones que van desde 0 hasta 100 partes por millón en volumen (100 ppmv) de NO.

XXXIV.2.- EFECTOS DEL NO_x SOBRE LA SALUD Y EL MEDIO AMBIENTE

Cuando el NO_x sale a la atmósfera, comienza su participación en los fenómenos relativos a la formación de ozono/huminiebla fotoquímica, lluvia ácida, partículas sólidas y posibles productos cancerígenos que se encuentran suspendidos en el aire, con una significativa repercusión en la salud humana y en el medio ambiente.

Ozono/huminiebla fotoquímica.- El ozono producido por la actividad del hombre, formado en las capas bajas de la atmósfera, se considera como un contaminante; este tipo de ozono, que se forma por la reacción de hidrocarburos y NO_x en presencia de luz solar, es el componente principal de la huminiebla urbana fotoquímica, junto con el NO_2 y gran variedad de otros compuestos.

El NO contenido en los humos, una vez que se emite por la chimenea, se oxida para formar NO_2 que es un gas oxidante de color amarillo-marrón.

Lluvia ácida.- El NO_x y el SO_2 contribuyen a la formación de la lluvia ácida, que incluye una disolución diluida de los ácidos nítrico y sulfúrico, con pequeñas cantidades de ácido carbónico y otros ácidos orgánicos.

El NO_x y el SO_2 reaccionan con el vapor de agua para formar compuestos ácidos, que son los causantes de más del 90% de la lluvia ácida; la mayor parte de los controles de lluvia ácida se concentra en las contribuciones del SO_2 imputando al NO_x menos de un tercio.

Partículas sólidas en suspensión.- El NO_x puede contribuir a la existencia de partículas sólidas suspendidas en el medio ambiente. En la atmósfera, el NO_x reacciona con otros productos químicos en suspensión, para producir nitratos. El NO_x promueve también la transformación del SO_2 en partículas de compuestos sulfatados.

XXXIV.3.- CONTROL DE LAS EMISIONES DE NO_x EN GENERADORES DE VAPOR

Como los NO_x se forman durante el proceso de combustión, las investigaciones se han centrado sobre su control en la propia fuente; en la reducción de estas emisiones han resultado efectivas las aplicaciones que controlan las mezclas *combustible + aire* , y las puntas de temperatura de la llama.

Las emisiones de NO_x se controlan mediante $\begin{cases} una\ cuidadosa\ selección\ del\ combustible \\ un\ cambio\ selectivo\ del\ combustible \end{cases}$

El combustible se selecciona mediante consideraciones de tipo económico; una vez elegido, las emisiones de NO_x se pueden minimizar con las técnicas de $\begin{cases} combustión\ de\ bajo\ NO_x \\ postcombustión \end{cases}$

La tecnología de combustión basada en el control del NO_x es el procedimiento de coste global más bajo, teniendo en cuenta que puede cumplimentar los requisitos de emisiones, tanto estatales como locales; cuando se necesita un control más severo, se añade alguna técnica de postcombustión.

TRATAMIENTOS PREVIOS A LA COMBUSTIÓN.- A diferencia de lo que ocurre con los componentes de S y de partículas presentes en el carbón, los compuestos de nitrógeno contenidos en el combustible no se pueden reducir o eliminar tan fácilmente. La opción más común para reducir los niveles de NO_x como tratamiento previo a la combustión, consiste en cambiar a otro combustible con menor contenido de nitrógeno.

En el caso de generadores de vapor capaces de quemar varios combustibles, con un mínimo impacto en el ciclo de vapor, el cambio del combustible suele ser la solución de mínimo coste.

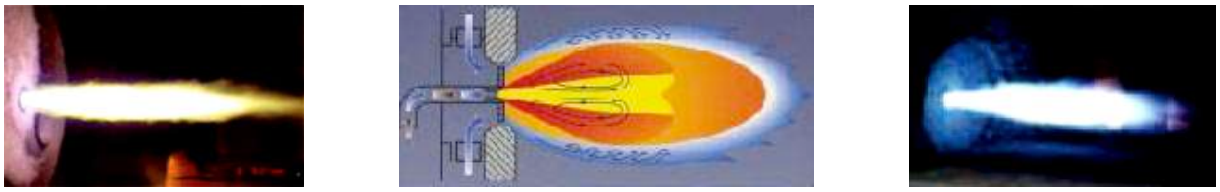


Fig XXXIV.3a.- Forma de la llama para aceite y gas

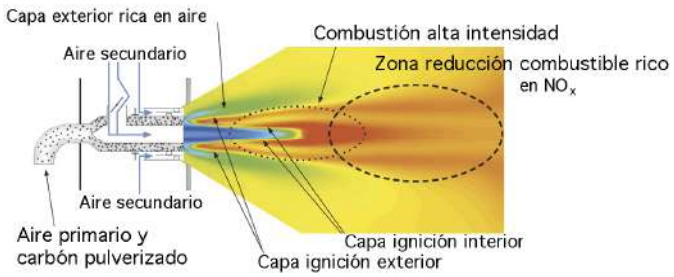


Fig XXXIV.3b.- Forma de la llama para carbón pulverizado

En general, la combustión de cualquier tipo de carbón produce las emisiones más elevadas de NO_x; la combustión de aceite genera menos NO_x que la del carbón y la del gas bastante menos que la del aceite. En la composición del carbón hay otros factores, incluidos los contenidos en volátiles, oxígeno y humedad, que son relevantes en la formación de NO_x durante la combustión, por lo que cuando se reduce el contenido en nitrógeno del carbón, no se puede asegurar una reducción proporcional de NO_x.

TÉCNICAS DE COMBUSTIÓN.- Los mecanismos específicos de reducción de NO_x son:

- La velocidad de la mezcla combustible-aire

- La reducción de la disponibilidad de oxígeno en la zona de combustión inicial

- La reducción de las puntas de temperatura de la llama

El desarrollo de sistemas de combustión específicos para reducir la formación de NO_x incluyen

- Quemadores de bajo NOx, Fig XXXIII.4a.b.c.d
- Técnicas de combustión escalonada
- Recirculación de humos (FGR)
- Combustión con poco aire$_{exceso}$
- Combustión catalítica
- Combustión en lecho fluidificado

Los sistemas más modernos pueden emitir menos de la tercera parte del NO_x que el producido por unidades viejas. Las técnicas de modificación de la combustión se pueden clasificar en tres grandes categorías:

a) Modificación de las condiciones operativas

- Combustión con poco aire$_{exceso}$

- Cambio del contacto combustible-aire en la cámara de combustión

- Reducción de la carga térmica en la cámara de combustión

- Menor temperatura del aire en el precalentador

b) Modificación del diseño de los quemadores

c) Modificación del diseño del sistema de combustión

- Reducción del calor en la cámara de combustión

- Recirculación de los humos

- Inyección de agua o vapor

TÉCNICAS DE POSTCOMBUSTIÓN.- Muchas zonas requieren emisiones de NO_x menores de las que económicamente es posible obtener modificando sólo la propia combustión; para alcanzar reducciones superiores, se aplican técnicas aguas abajo de la zona de combustión como la:

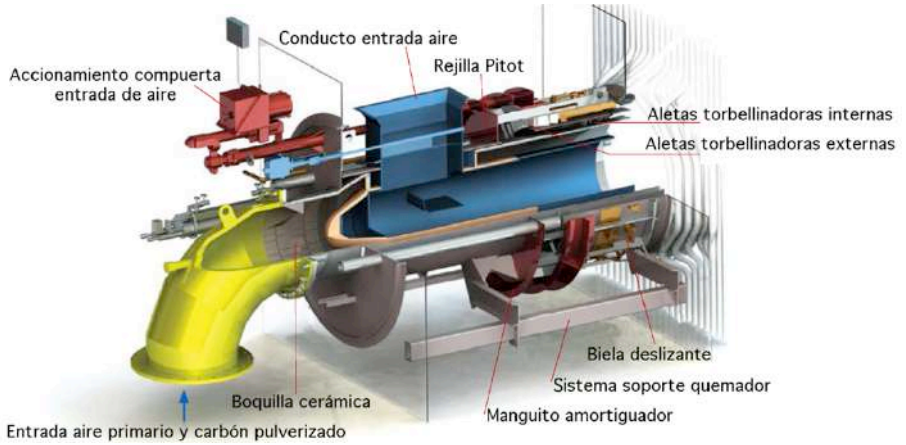


Fig XXXIV.4a.- Quemador de carbón de bajo NO_x, con bajo $aire_{exceso}$ con chorro de aire sobre el fuego y CO

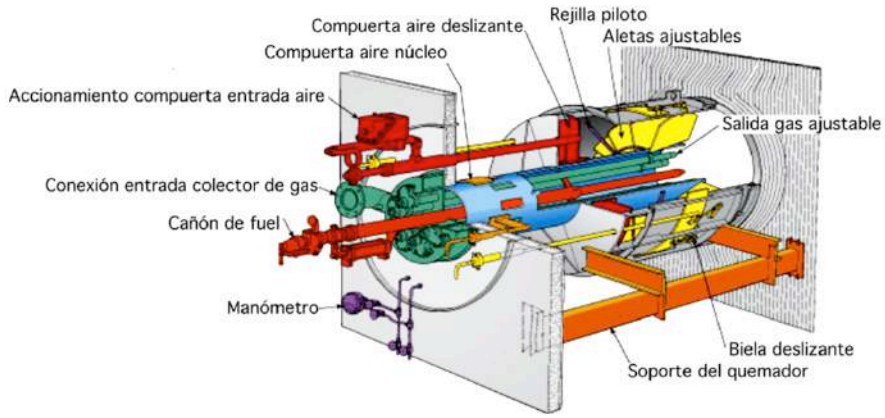
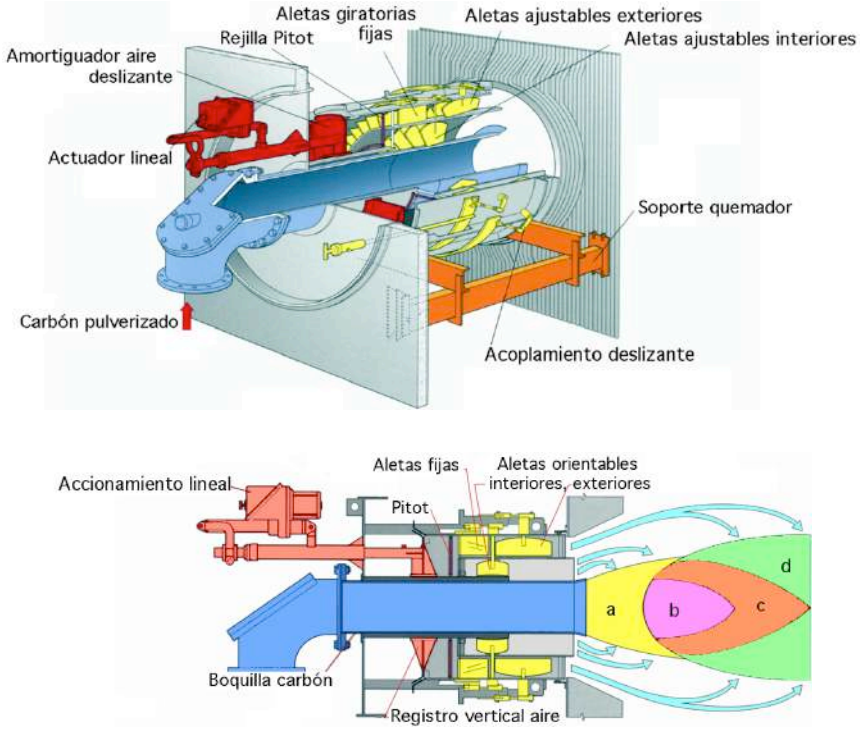


Fig XXXIV.4b.- Quemador dual de bajo NOx de gasóleo y gas, tipo XCL-S.
Reducción superior al 80%, con aire sobre el fuego y sistema de recirculación de gases de combustión



a) Zona de alta temperatura, rica en fuel; zona de desvolatilización ; b) Zona de producción o reducción de especies ;
c) Zona de descomposición de los NOx ; d) Zona de oxidación del carbón
Fig XXXIV.4c.- Quemador de carbón de bajo NOx DRB-XCL, B&W

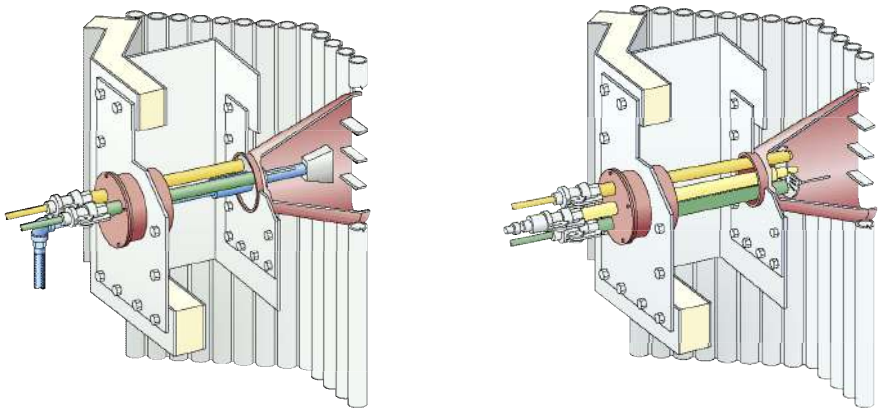


Fig XXXIV.5- Quemadores en una esquina del hogar de gas y aceite B&W FPS

- Reducción Selectiva no Catalítica (SNCR)

- Reducción Selectiva Catalítica (SCR)

En cada una de estas tecnologías, el NO_x se reduce a N_2 y H_2 a través de una serie de reacciones con un agente químico que se inyecta en el flujo de humos.

Los agentes químicos que se utilizan en las aplicaciones comerciales, son:

- El amoniaco y la urea para los sistemas (SNCR)

- El amoniaco para los sistemas (SCR)

La mayoría de los sistemas que emplean amoniaco como agente de reducción le han utilizado en estado anhidro; sin embargo, debido a los riesgos inherentes al almacenamiento y manipulación del NH_3, muchos sistemas han optado por el uso del amoniaco acuoso en concentraciones del 25÷28%.

La urea, $(NH_2)_2CO$, se puede almacenar como sólido o, mezclada con agua, como una solución; un subproducto adicional de la inyección de urea es el CO_2.

a) TÉCNICA DE LA REDUCCIÓN SELECTIVA NO CATALÍTICA (SNCR).- El proceso de reducción selectiva no catalítica *con gases reductores* se caracteriza por las reacciones:

$$\begin{cases} NO_2 + R \rightarrow RO + NO \\ NO + R \rightarrow RO + N_2 \text{ ó } N_2O \end{cases}, \text{ siendo } R : H_2 \text{ , } CO \text{ o un hidrocarburo}$$

Si se utiliza H_2, CO_2 o hidrocarburos como especies reductoras, se debe eliminar el oxígeno del sistema antes del proceso para que tenga lugar la segunda reacción expuesta. En los procesos (SNCR) se utiliza un exceso de agente reductor (reactivo) para eliminar el O_2 antes del proceso de reducción del NO_x; sus aplicaciones se limitan a procesos en los que exista un exceso de combustible sobre el O_2 , como por ejemplo gases de cola de plantas de HNO_3 o gases residuales procedentes de motores de combustión de gas.

Por lo que respecta a centrales térmicas, se dispone de dos procesos básicos de reducción selec-

tiva no catalítica:

- El primero utiliza un agente reductor (reactivo) a base de nitrógeno, como el amoniaco, que ha desarrollado EXXON y que está patentado con el nombre Termal De-NO_2

- El segundo utiliza una tecnología basada en la urea, que se ha desarrollado con el patrocinio de EPRI (Electric Power Research Institute)

Aunque estas tecnologías tienen diferencias notables, el resultado final es similar; ambas técnicas de reducción selectiva (SNCR) y (SCR) , inyectan en el flujo de humos cargado de NO_x un agente reductor en una zona de temperatura especificada o a través de una ventana determinada, siendo muy importante que $\begin{cases} \textit{el agente reductor se mezcle con los humos adecuadamente} \\ \textit{se disponga de un tiempo de residencia adecuado} \end{cases}$ para que se puedan producir las correspondientes reacciones de reducción.

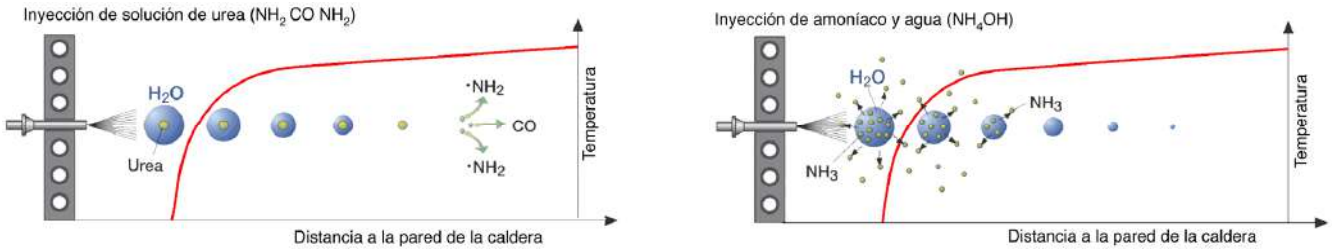


Fig XXXIV.6.- Reducción de NO_x con urea y con amoníaco

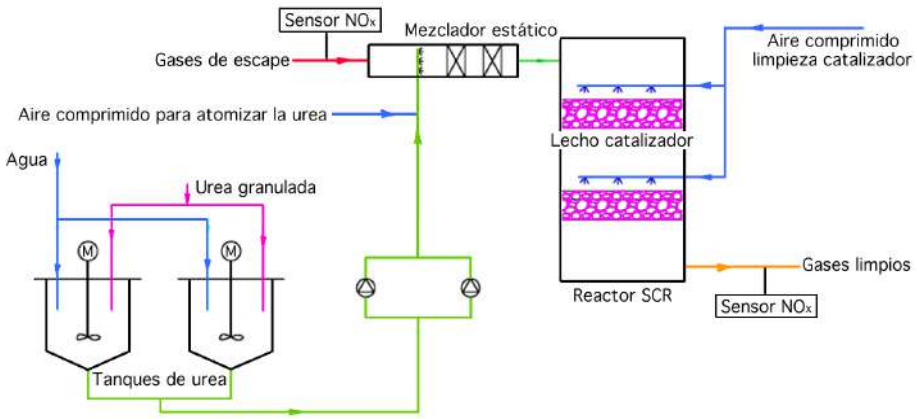


Fig XXXIV.7.- Sistema SCR para reducción de NO_x basado en la urea

Las reacciones químicas correspondientes a ambos procesos son de la forma:

Amoníaco: $4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O$

Urea: $2\,NO + (NH_2)_2CO + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,N_2 + 2\,H_2O + CO_2$

El campo de temperaturas para cada una de estas reacciones, se sitúa entre $\begin{cases} 1600 \div 2100°F \\ 870 \div 1150°C \end{cases}$ (EPA 2002) siendo preferidas temperaturas superiores a 1700ºF (927ºC).

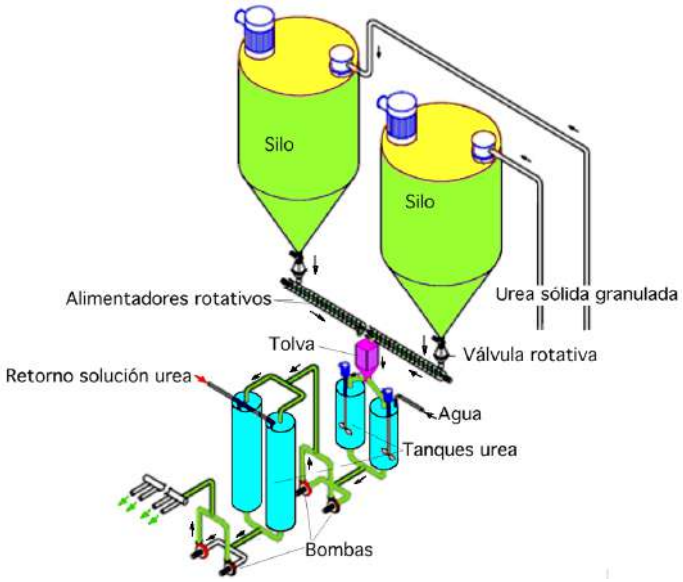


Fig XXXIV.8.- Sistema preparación urea

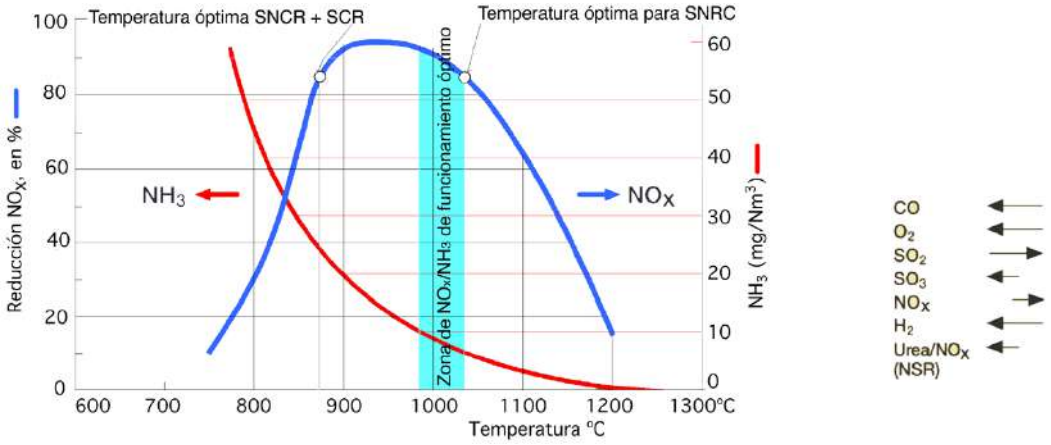


Fig XXXIV.9.- Influencia de la temperatura de la ventana

Por debajo de 1600ºF (870ºC), para ayudar a las reacciones se necesitan aceleradores químicos, como el hidrógeno.

Se pueden agregar al reactivo sustancias químicas patentadas, para bajar el intervalo de temperaturas en el que ocurre la reducción de los NO_x.

Cuanto mayor es la temperatura dentro del campo citado, el amoniaco o la urea reaccionan tanto más fácilmente con el oxígeno disponible para llegar a la formación de NO_x, reacciones que son:

- *Significativas cuando la temperatura sobrepasa los 2000ºF (1093ºC)*
- *Dominantes cuando la temperatura llega a los 2200ºF (1204ºC)*

Para mantener la eficiencia de la reducción del NO_x en niveles aceptables, en los transitorios de cambios de carga, se utilizan niveles múltiples de inyección; grandes unidades pueden requerir cuatro o más niveles de inyección. El sistema de niveles múltiples se justifica por los cambios que

experimenta el perfil de temperaturas de los humos que se presentan al modificar la carga, por lo que hay que ajustar el punto de inyección del amoniaco o la urea.

El sistema (SNCR) se compone de un equipo para:

- El almacenamiento y manipulación del amoniaco o la urea

- La mezcla del agente reactivo con el fluido de transporte (aire comprimido, vapor o agua)

- La inyección

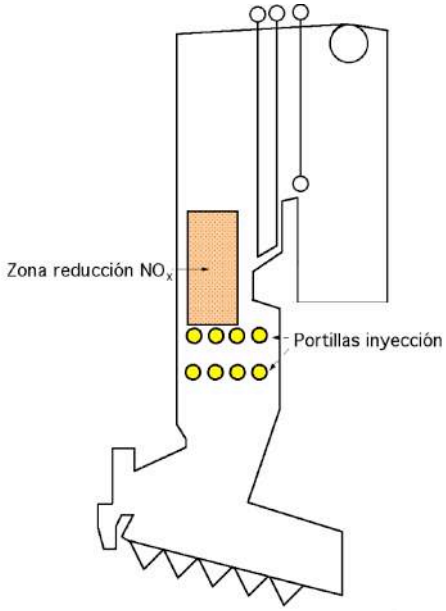


Fig XXXIV.10- Aplicación del sistema (SNCR) a una caldera que quema residuos sólidos urbanos

El equipo principal del sistema (SNCR) es el de inyección, integrado por una serie de toberas ubicadas en las paredes del hogar a distintas cotas, para alcanzar la temperatura de operación en los humos. La mayoría de las aplicaciones ordinarias de estas tecnologías se hacen sobre calderas que queman residuos sólidos municipales o biomasa, en las que la zona de temperaturas idóneas se ubica en la parte alta del hogar, Fig XXXIV.10. El número de toberas de inyección y su ubicación se basan en la experiencia de obtener una buena distribución del agente reactivo en el interior del flujo de humos.

Una de las diferencias entre la utilización de $\begin{cases} amoniaco \\ ó\ urea \end{cases}$, es que el NH_3 se inyecta normalmente en el flujo de humos en estado gaseoso, mientras que la urea se inyecta como solución acuosa. La tecnología de la urea implica un mayor tiempo de residencia para las reacciones, debido al tiempo requerido para vaporizar las gotitas de líquido, una vez inyectadas en el flujo de humos. Cada vez son más frecuentes los sistemas para amoniaco acuoso, en los que el amoniaco se inyecta en estado líquido, precisando un tiempo de residencia mayor para vaporizar las gotas.

En la Fig XXXIV.11 se esquematiza un diagrama de flujo para un sistema (SNCR) que utiliza NH_3. Cuando el amoniaco o la urea se inyectan, es importante controlar el exceso de reactivo que no ha reaccionado, ya que cuando la temperatura de los humos disminuye, el exceso de NH_3 puede reaccionar con otros productos formados en la combustión, principalmente trióxido de azufre SO_3, dando lugar a sales amónicas, como el sulfato y el bisulfato amónico, que son los principales productos amónicos formados.

- El sulfato amónico se encuentra seco y en partículas finas, de 1 a 3 micras de diámetro, lo que contribuye a la formación de un penacho visible

- El bisulfato amónico es un compuesto muy ácido y viscoso que, cuando se deposita en los equipos ubicados aguas abajo, contribuye a configurar ensuciamientos, atascos y corrosiones

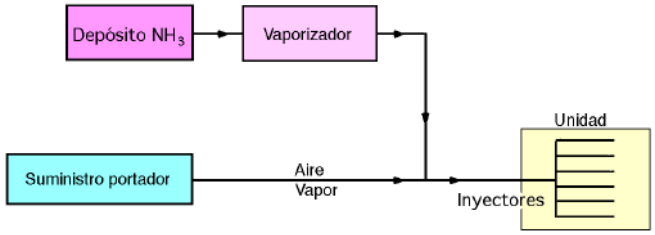
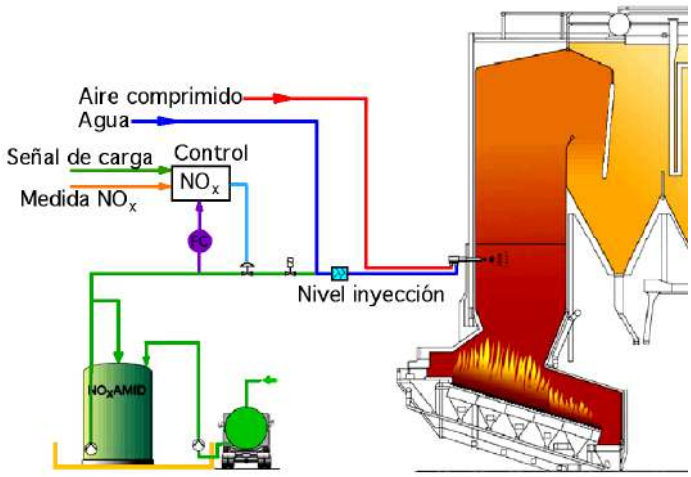


Fig XXXIV.11.- Diagrama de flujo para un sistema (SNCR) que utiliza NH_3



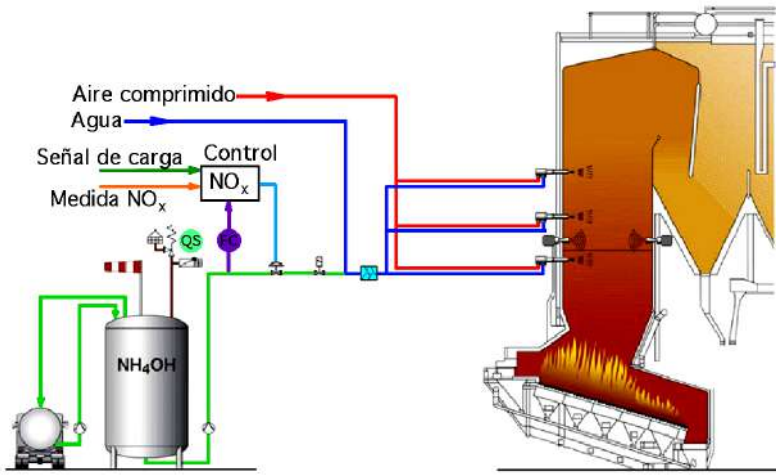


Fig XXXIV.12.- Esquemas de niveles de inyección de urea y de amoníaco

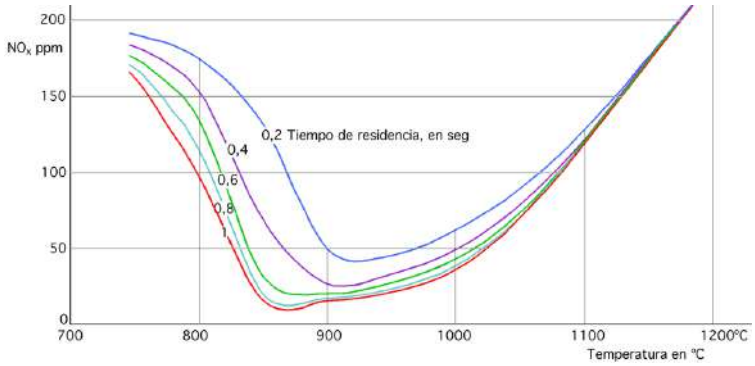


Fig XXXIV.13a.- Efecto del tiempo de residencia en la reducción de los NO_x

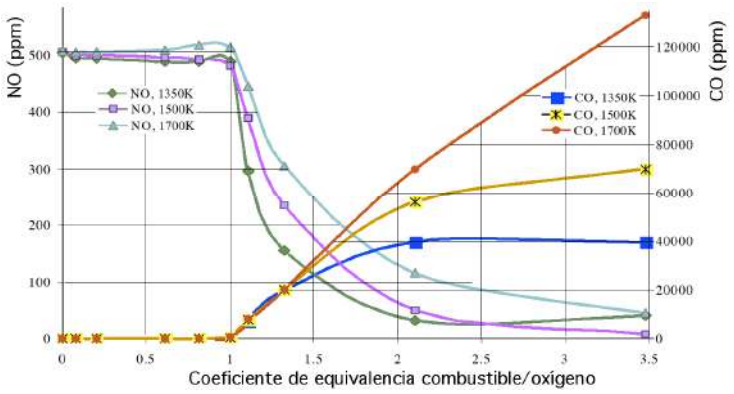


Fig XXXIV.13b.- Emisiones de NO_x y de CO respecto al coeficiente de equivalencia combustible/oxígeno para tres temperaturas, (inversa del coeficiente molar estequiométrico aire/combustible.)

Los niveles de reducción de NO_x que se pueden alcanzar llegan al 70% en condiciones muy controladas; en la práctica, para mantener unos niveles aceptables de $\begin{cases} consumo\ de\ reactivo \\ arrastre\ de\ reactivo\ no\ utilizado \end{cases}$, se llega a reducciones de las emisiones de NO_x entre $30 \div 50\%$.

En las grandes calderas energéticas, el campo de temperaturas idóneo se presenta en las zonas de paso hacia las superficies de convección, dando lugar a aplicaciones de mayor eficiencia, especialmente en los remodelados o modernizaciones.

- En las aplicaciones de modernización, el control de la formación del NOx se limita a un 20÷ 40%

- Las calderas nuevas precisan en el paso de convección de un diseño especial, que configure un volumen específico a la temperatura óptima para las reacciones que se pretenden conseguir, Fig XXXIV.14

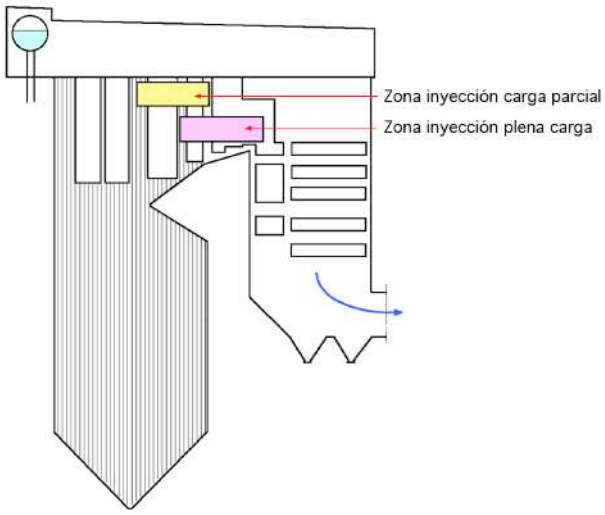


Fig XXXIV.14.- Esquema de caldera energética quemando carbón, con ventanas de temperatura para (SNCR) a plena carga y a carga parcial

Los sistemas de base urea tienen ventajas sobre los sistemas de base amoníaco. La urea no es tóxica, es un líquido menos volátil y se puede almacenar y manejar con mayor seguridad. Las gotas de la solución de urea pueden penetrar más adentro en los humos cuando se inyectan dentro de la caldera, mejorando la mezcla con los humos, lo cual es difícil en calderas grandes. Sin embargo, la urea es más cara que el amoníaco. En la práctica, se necesita inyectar a los humos en la caldera, más reactivo que la cantidad teórica para obtener un nivel específico de reducción de NO_x.

En el proceso de la (SNCR), la unidad de combustión actúa como una cámara de reacción.

El reactivo es inyectado dentro de las regiones radiantes y convectivas del sobrecalentador y

del recalentador, donde la temperatura de los humos está dentro del rango requerido. El sistema de inyección se diseña para promover la mezcla del reactivo con el gas de combustión.

El número y ubicación de los puntos de inyección se determinan por los perfiles de temperatura y los patrones de flujo dentro de la unidad de combustión.

Ciertas aplicaciones son más adecuadas para la (SNCR) debido:

- Al diseño de la unidad de combustión

- A las temperaturas de salida del hogar de $\begin{cases} 1550°F \div 1950°F \\ 840°C \div 1065°C \end{cases}$

- Al tiempo de residencia superior a un segundo y con altos niveles de NO_x *no controlado*

Durante la operación a baja carga, la ubicación de la temperatura óptima sube en el interior de la caldera y se requieren puntos adicionales de inyección. Para bajar el rango de temperatura al que sucede la reacción de reducción de NO_x, se pueden agregar elementos al reactivo para reducir la necesidad de puntos de reinyección adicionales.

Ventajas:

- Los costos de capital y de operación están entre los más bajos entre los métodos de reducción de NO_x

- La reconversión de la (SNCR) es relativamente simple y requiere poco tiempo de paro en unidades grandes y medianas

- Es efectivo en costo para uso estacional o aplicaciones de carga variable

- Se puede aplicar con controles de combustión para proporcionar mayores reducciones de NO_x

- Acepta flujos de gases residuales

Desventajas:

- La corriente de gas debe estar dentro de un campo de temperatura específico

- No es aplicable a fuentes con bajas concentraciones de NO_x *como las turbinas de gas*

- Menores reducciones de NO_x *que con la Reducción Selectiva Catalítica (SCR)*

- Puede requerir limpieza del equipo aguas abajo

En USA, el sistema SNCR se ha aplicado a calderas y otras unidades de combustión variando su tamaño entre $50 \div 6000$ MMBtu/h = $(5 \div 600$MW/h) (EPA, 2002).

Hasta hace poco era difícil obtener altos niveles de reducción de NO_x en unidades mayores de 3000 MMBtu (300 MW) debido a las limitaciones en el mezclado.

Las mejoras en $\begin{cases} la\ inyección\ SNCR \\ los\ sistemas\ de\ control \end{cases}$ han proporcionado altas reducciones de $NO_x > 60\%$, en calderas generadoras de electricidad de más de 6.000 MMBtu/h (600MW).

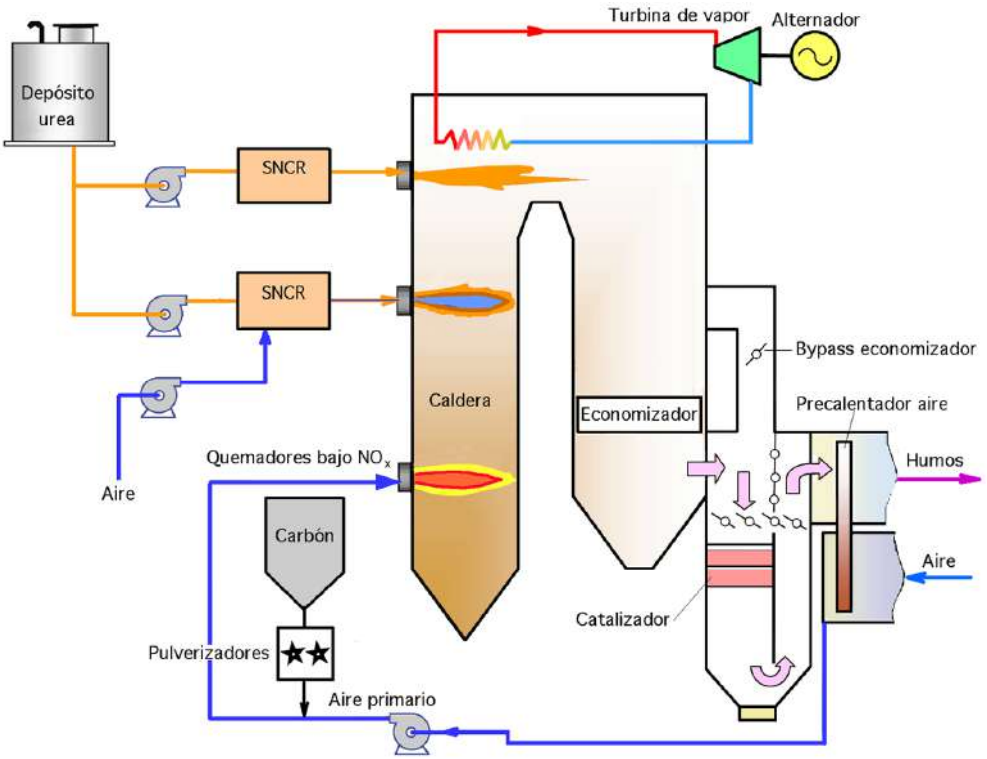


Fig XXXIV.15.- Tecnología híbrida SNCR / SCR

b) TÉCNICA DE LA REDUCCIÓN SELECTIVA CATALÍTICA (SCR)

Consideraciones de diseño.- Los sistemas de reducción selectiva catalítica (SCR) reducen el NO_x contenido en los humos, por vía catalítica, dando lugar a N_2 y H_2O, mediante la utilización de amoniaco como agente reductor. Esta tecnología constituye el método más eficiente de reducir las emisiones de NO_x cuando se requieren altas eficiencias (70÷90%).

Las reacciones de reducción del NO_x tienen lugar cuando los humos atraviesan la cámara catalítica; antes de que éstos entren en el catalizador, se inyecta el amoniaco y se mezcla con el flujo de humos, Fig XXXIV.16.

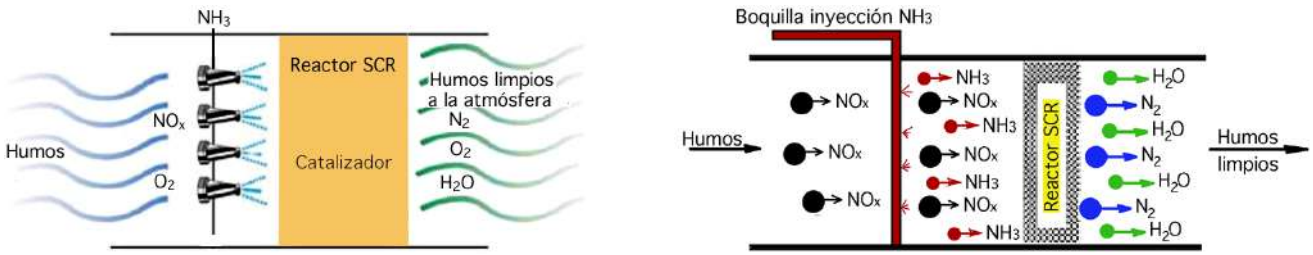


Fig XXXIV.16.- Mecanismo de la técnica de reducción catalítica selectiva (SCR)

La técnica de reducción selectiva catalítica (SCR) se utiliza cuando se requieren altas eficiencias de eliminación de NO_x en calderas industriales y energéticas, que quemen madera, gas, aceite o carbón.

Los sistemas (SCR) (650ºC) eliminan el NO_x de los gases de combustión mediante su reacción con el amoniaco inyectado (líquido o gaseoso); el NH_3 se absorbe por la superficie del catalizador a base de óxidos metálicos, como por ejemplo, (V_2O_5 ó WO_3 sobre TiO_2) y reacciona con los NO_x en presencia de O_2, formando H_2O y N_2, de acuerdo con las reacciones:

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \xrightarrow{catalizador} 4\,N_2 + 6\,H_2O$$

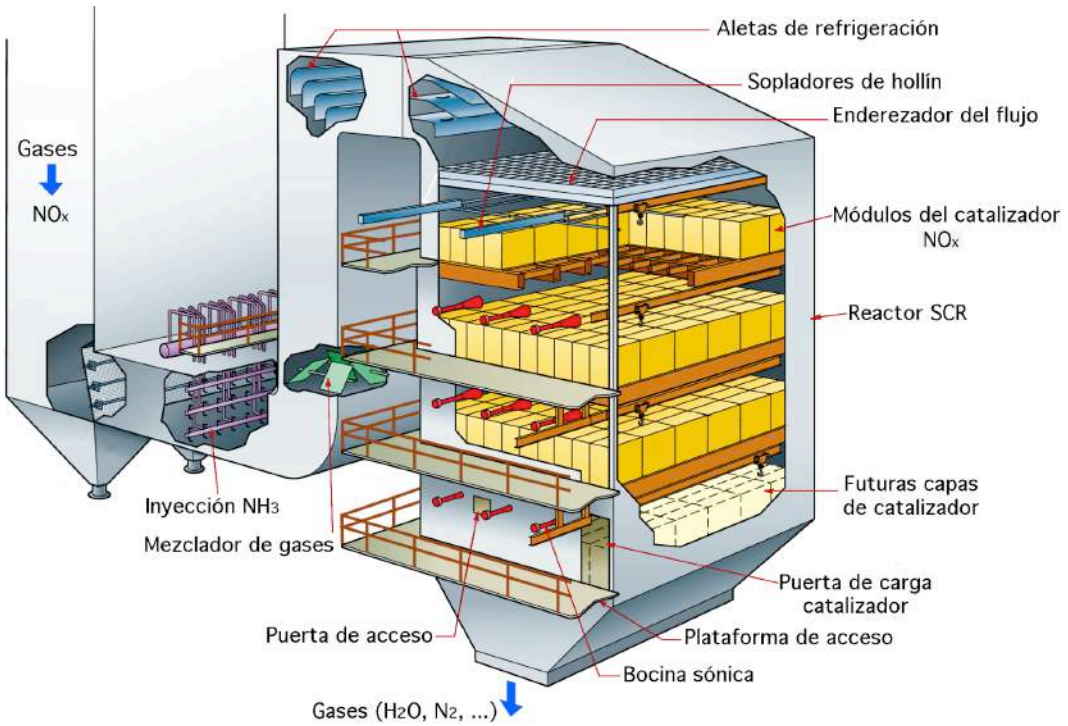
$$2\,NO_2 + 4\,NH_3 + O_2 \xrightarrow{catalizador} 3\,N_2 + 6\,H_2O$$

$$NO + NO_2 + 2\,NH_3 \xrightarrow{catalizador} 2\,N_2 + 3\,H_2O$$

$$6\,NO_2 + 8\,NH_3 \xrightarrow{catalizador} 7\,N_2 + 12\,H_2O$$

Al igual que en los sistemas (SNCR), las reacciones de los sistemas de reducción selectiva catalítica (SCR) tienen lugar dentro de un campo óptimo de temperaturas. La primera reacción es la predominante, puesto que la mayoría de los gases residuales contienen entre el 90÷95% de NO.

La reacción se lleva a cabo cuando la temperatura del gas está entre 800°C÷1000°C, siendo ésta la base para poder llevar a cabo este método.



Integra un control multipolución con un sistema de oxidación de mercurio a través del catalizador

Campo de temperaturas { *Carbón: entre 575 ÷ 840°F (302 ÷ 449°C)*; *Gas natural: entre 450 ÷ 800°F (232 ÷ 427°C)*

Temperaturas de eficiencia óptima: 700 a 750°F (371 a 399°C)

Combustibles: carbón, gas natural, fuel, madera, MSW, biomasa y otros

Fig XXXIV.17.- Reducción catalítica selectiva (SCR). (Instalación nueva). Eficiencia 70 a 90%

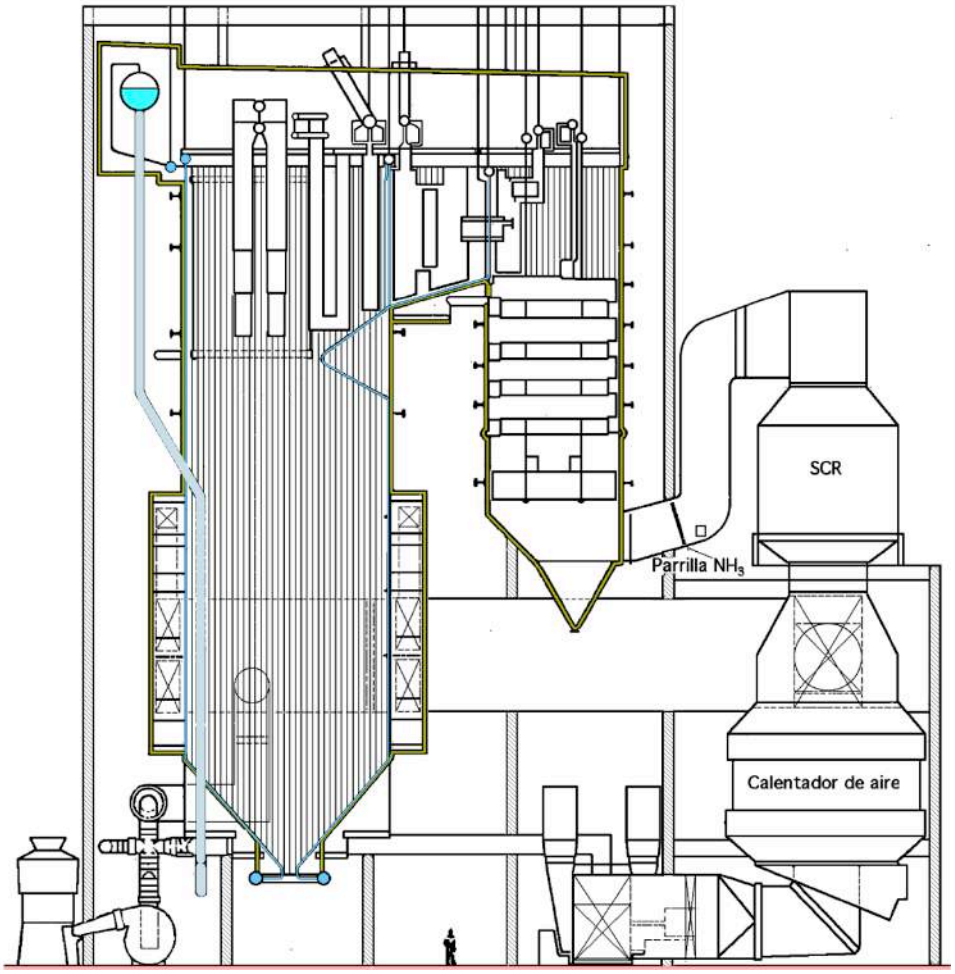


Fig XXXIV.18.- Caldera energética nueva con (SCR)

XXXIV.4.- CATALIZADORES

En presencia de un catalizador adecuado, la reacción anterior tiene lugar entre 300°C÷ 400°C, que es una temperatura más cercana a la de salida del gas del economizador. La práctica comercial de este método requiere inyecciones de 1,05÷1,1 mol NH_3/mol NO para reducir las emisiones de NO_x al 90% con < 20 ppm de NH_3 residual.

Existen una gran variedad de agentes catalizadores; la mayoría opera en un margen de temperaturas de $\begin{cases} 450 \div 840°F \\ 232 \div 449°C \end{cases}$, estando las óptimas entre $\begin{cases} 675 \div 840°F \\ 357 \div 449°C \end{cases}$

La temperatura mínima varía y depende de: $\begin{cases} El\ combustible \\ Las\ especificaciones\ de\ humos \\ El\ agente\ catalizador \\ El\ contenido\ de\ SO_2\ que\ tengan\ los\ humos,\ que\ la\ incrementan \end{cases}$

Conforme aumenta el contenido de S en los humos, el campo de temperaturas para poder eliminar la formación de sales de sulfato amónico en el lecho del catalizador es menor.

Por encima de la temperatura máxima del citado campo, hay un determinado número de agentes catalizadores que tienden a ser menos efectivos, siendo la fórmula química del agente catalizador el punto clave para las características funcionales de un sistema (SCR).

Los tipos de catalizadores que se han aplicado son metálicos (TiO_2, V_2O_5, Pt, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu o Ba) soportados sobre alúmina. La configuración de los catalizadores es un factor importante ya que determina el contacto gas/sólido. Los resultados obtenidos con varios tipos de catalizadores soportados sobre alúmina muestran un aumento característico en la conversión de NO_x a NH_3 y N_2 con la temperatura, excepto para catalizadores con Pt, que son altamente activos a menor temperatura (180°C); la razón de ello es que a temperaturas menores de 180°C, el NH_4NO_2 y el NH_4NO_3 tienden a acumularse en la superficie del catalizador, produciéndose un peligro de descomposición explosiva.

En todos los sistemas estudiados se llega a un máximo de conversión y luego disminuye, alcanzándose, aparentemente, conversiones negativas. La explicación es el hecho de que muchos de los catalizadores efectivos en procesos (SCR) también catalizan la reacción:

$$4\,NH + 5O_2 \rightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

por lo que por encima de una temperatura que varía según el catalizador, se produce NO, obteniéndose conversiones de NO_x negativas al mismo tiempo que aumenta la conversión de NH_3; para maximizar la conversión de NO_x y minimizar la de NH_3, es necesario establecer una relación óptima NH_3/NO_x a la temperatura de operación necesaria para cada tipo de catalizador ensayado.

En el proceso (SCR) se forma sulfato y bisulfato amónico, compuestos que tienden a depositarse en el precalentador y otros equipos posteriores, causando problemas de corrosión y taponamiento, por lo que se necesita agua para el lavado y soplado de hollín. Aunque la fórmula de un catalizador suele ser secreta, el material catalizador normalmente se sitúa en uno de los grupos siguientes:

Catalizadores de metales ordinarios y aleaciones.- La mayor parte de los catalizadores están constituidos por aleaciones de metales ordinarios; se componen de óxido de Ti con pequeñas cantidades de Va, Mo, y W, o combinaciones de otros productos químicos activos. Los catalizadores de metales ordinarios son selectivos y operan en el margen de temperaturas especificado. Su mayor inconveniente estriba en su potencial de oxidar el SO_2 a SO_3, grado de oxidación que depende de la formulación química del catalizador. Las cantidades de SO_3 formadas pueden reaccionar con el NH_3 arrastrado por el flujo de humos, dando lugar a sales de sulfato amónico; este problema se puede minimizar con un diseño del sistema y una formulación del catalizador adecuados.

Catalizadores de zeolita.- Son relativamente nuevos en el control de las emisiones de NO_x; son materiales a base de silicatos de Al, cuya función es muy parecida a la de los catalizadores de metales ordinarios. Una ventaja de las zeolitas radica en su más elevada temperatura de operación, 970ºF (521ºC). Los catalizadores de zeolitas puede oxidar el SO_2 a SO_3 y de ahí la necesidad de una cuidadosa coordinación con los componentes de los humos y con las temperaturas de operación.

Catalizadores de metales preciosos.- Se fabrican a partir de platino y rodio. Al mismo tiempo que actúan en la reducción de NO_x también pueden actuar como catalizadores oxidantes, convirtiendo CO en CO_2, bajo unas adecuadas condiciones de temperatura. No obstante, la oxidación paralela del SO_2 a SO_3 y el coste elevado de los catalizadores de metales preciosos, los hacen poco atractivos para la reducción del NO_x.

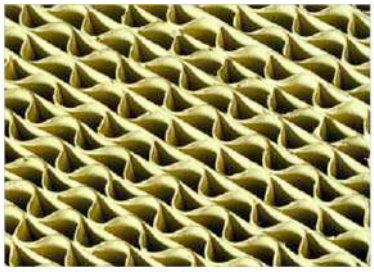


Fig XXXIV.19.- Catalizador configurado por placas en forma alveolar

La primitiva tecnología de los sistemas (SCR) utilizaba catalizadores granulados (en forma de nódulos), que se amontonaban configurando un lecho. Este material era efectivo para la reducción de NO_x, pero su manipulación no era fácil y frecuentemente introducía en el propio sistema una significativa caída de presión, por lo que la tecnología de fabricación de catalizadores evolucionó hacia bloques uniformes y mayores de material catalizador; los sistemas más modernos de (SCR) utilizan catalizadores bloque fabricados con una configuración de placas paralelas o alveolar (en forma de panal), Fig XXXIV.19.

La configuración tiene sus propias ventajas, como:

- Cuando en el reactor de (SCR) se tratan flujos de humos cargados con partículas en suspensión el catalizador de placas presenta menor caída de presión y es menos susceptible de sufrir atoramientos y erosiones

- El catalizador alveolar requiere menor volumen de reactor, para un área dada de superficie global

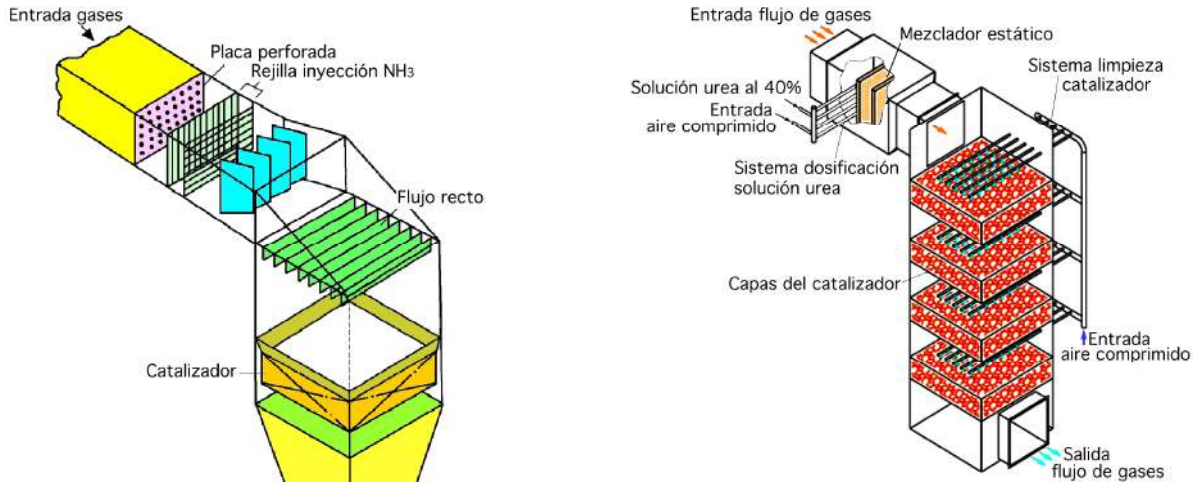
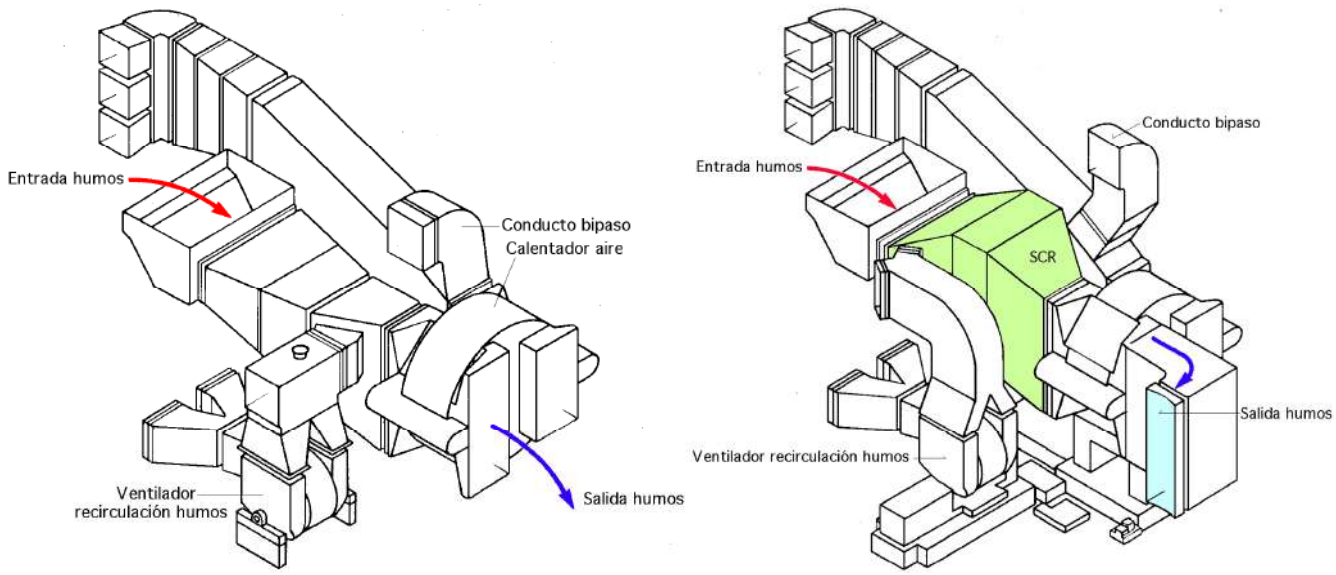


Fig XXXIV.20.- Reactor (SCR) de NO_x, indicando la posición de los catalizadores



Caldera energética sin instalar SCR *Caldera energética anterior con SCR*

Fig XXXIV.21.- Caldera energética antes y después de instalar el sistema (SCR)

El catalizador va alojado en un reactor estratégicamente ubicado en el sistema, Fig XXXIV.21, que le expone a las temperaturas de reacción para el sistema (SCR).

El diseño del reactor incluye un sistema de sellado para impedir el bipaso de los humos y para facilitar un soporte interno del material del catalizador.

La configuración del reactor puede ser vertical u horizontal, dependiendo de:

- *El combustible utilizado*
- *El espacio disponible*
- *La disposición del equipo que haya aguas arriba y aguas debajo de la unidad catalizadora*

XXXIV.4.- CONSIDERACIONES SOBRE EL AMONIACO Y ESTEQUIOMETRÍA

En la Fig XXXIV.22 se presenta un diagrama de suministro y control de amoniaco, para un sistema (SCR). El amoniaco puede ser anhidro o acuoso; en la mayoría de las experiencias comerciales se ha utilizado anhidro, pero debido a problemas de seguridad en las instalaciones de sistemas (SCR) se requiere acuoso.

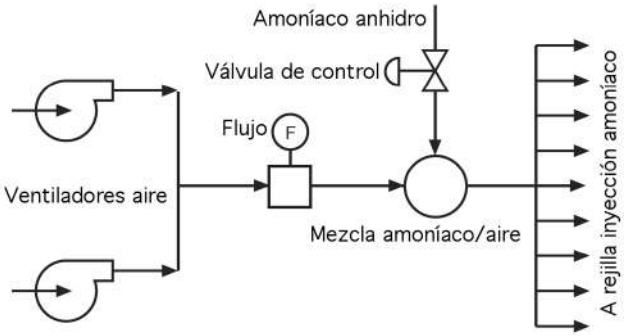


Fig XXXIV.22.- Sistema de suministro y control de la mezcla NH_3/aire de dilución

El amoniaco se transporta hasta la planta y se almacena en tanques; a continuación se aplica una determinada cantidad a la cámara vaporizadora en la que se mezcla con aire o vapor en una relación aproximada de 1/ 20, y esta mezcla se introduce en el flujo de humos a través de un equipo de parrillas de inyección.

Parrilla de inyección de amoníaco (AIG).- A título de ejemplo, una parrilla de 70 ft (21 m) estaría compuesta de 12 tubos de inyección vertical y 8 de inyección horizontal.; el número total de portillas de inyección de la rejilla sería de 212. El suministro de los tubos de inyección está equipado con un sistema de válvulas de control de flujo manual y placas con orificios que actúan como valvalas de varias vías. Durante la puesta en servicio, el flujo de la mezcla amoniaco/aire se ajusta en cada cabecera para potenciar la distribución de amoníaco en los gases de combustión.



Fig XXXIV.23.- Parrilla de inyección de NH_3

Cada parrilla (específica para cada unidad) se diseña para facilitar una distribución permanente y uniforme de amoniaco a través de todo el flujo de humos; su configuración depende del tamaño del conducto de humos y de la distancia entre la parrilla de inyección y la entrada en el lecho de materia catalizadora. A mayor distancia, menor será el número de inyectores que se requieren para lograr una adecuada mezcla.

El control básico del proceso facilita un flujo de amoniaco con una relación molar NH_3/NO_x constante.

$$Relación\ molar = \frac{\eta_d}{100} + \frac{NH_{3(a)}}{NO_{x(ent)}} = \frac{\%\ Eficiencia\ eliminación\ NO_x}{100} + \frac{Deslizaniento\ NH_{3(ppmvd)}}{Entrada\ NO_{x(ppmvd)}\ al\ sistema\ SCR}$$

El producto de la concentración de NO_x a la entrada y del flujo de humos de la caldera, proporciona una señal de flujo de NO_x.

El control del flujo de amoniaco se establece multiplicando la señal de flujo de NO_x por la relación molar NH_3/NO_x que se haya fijado con el punto de ajuste.

La estequiometría de la reducción de NO_x suele estar en una relación molar $NH_3/ NO_x= 1$; de esto se deduce que, para eliminar por ejemplo un 80% de NO_x se requiere una relación molar $NH_3/ NO_x = 0,8$.

Sin embargo, para tener en cuenta el arrastre de amoniaco que no ha reaccionado (deslizamiento de NH_3), la relación molar real que se precisa es algo mayor. Con el fin de compensar el retraso en el tiempo de reacción, durante los cambios de carga de la caldera repentinos, existen otras relaciones, como $\begin{cases} - \textit{Una más rica que la estándar, para incrementos de carga} \\ - \textit{Una más pobre que la estándar, para reducciones de carga} \end{cases}$

Ubicación del sistema (SCR) en una unidad generadora de vapor.- Para vigilar todos los contaminantes atmosféricos, se requiere un sistema de monitorización continua de emisiones (CEM). Los datos generados por este sistema se utilizan por el control del flujo de amoniaco, para alcanzar los niveles de emisión de NO_x requeridos.

Los puntos principales a considerar, para un diseño (CEM) incluyen:

- Las restricciones de espacio

- La ubicación de los equipos existentes, en proyectos de modernización o reequipamiento

- Los requisitos de temperatura

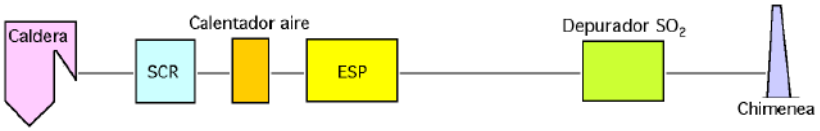
- El combustible y el coste

Las Fig XXXIV.24-25 presentan algunas opciones sobre dónde se puede colocar el sistema (SCR) en una unidad generadora de vapor.

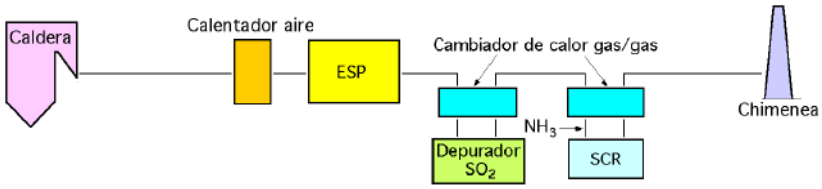
- En el caso de calderas nuevas, o cuando hay espacio disponible para una modernización, se prefiere la disposición (a), que facilita el perfil óptimo de temperatura

- La disposición (b) se desarrolló originalmente para una modernización con limitación de espacio; sus costes de inversión y de operación son mucho más altos que los similares de la disposición (a), debido a la necesidad de contar con cambiadores de calor gas/gas y una fuente externa de calor

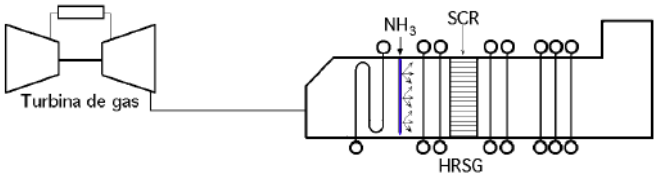
- En la disposición (c) se muestra la aplicación de la tecnología (SCR) para el caso de un sistema de ciclo combinado dotado con generadores de vapor recuperadores de calor (HRSG)



a) Ubicación preferida para (SCR)



b) Disposición para modernización



c) Disposición para (HRSG) de ciclo combinado

Fig XXXIV.24.- Algunos ejemplos de configuración del sistema (SCR)

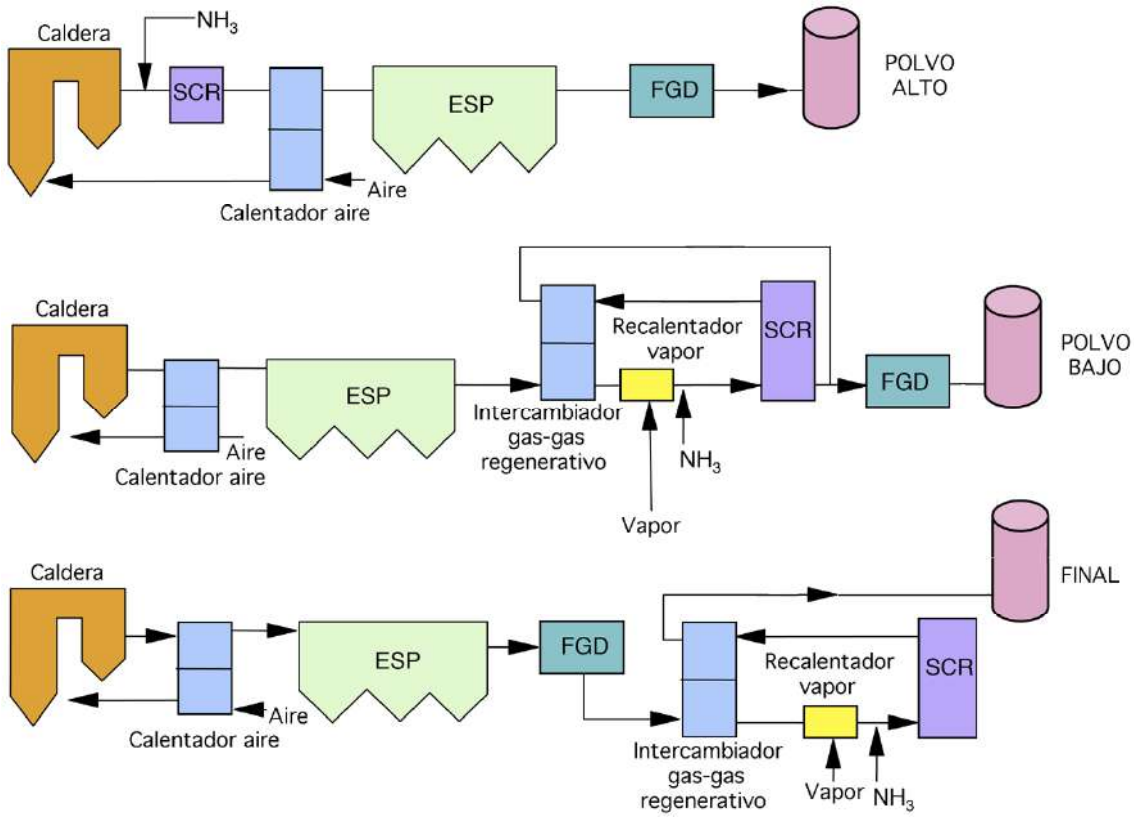


Fig XXXIV.25.- Disposiciones variadas de los (SCR), (ESP), (FGD)

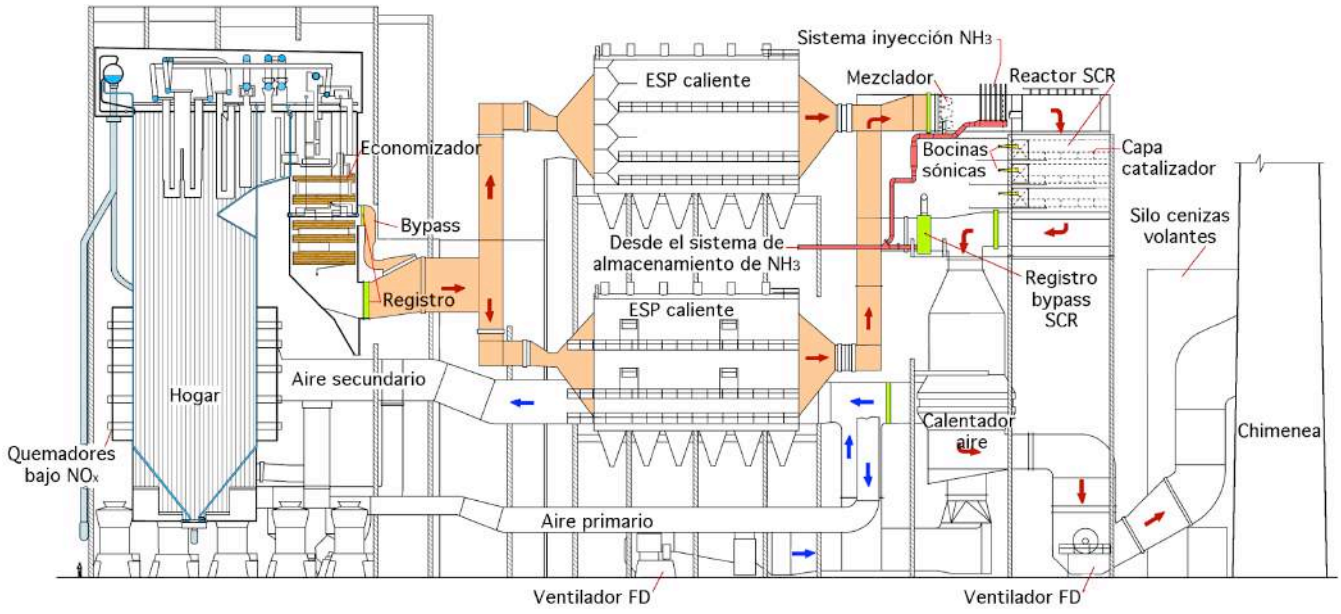


Fig XXXIV.26.- Caldera de carbón modernizada y readaptada con SCR

Cuando la tecnología de combustión con bajo NO_x facilite una insuficiente reducción del mismo, la reducción selectiva catalítica (SCR) se debe tomar en consideración, para cumplimentar los correspondientes requisitos locales sobre emisión de este contaminante.

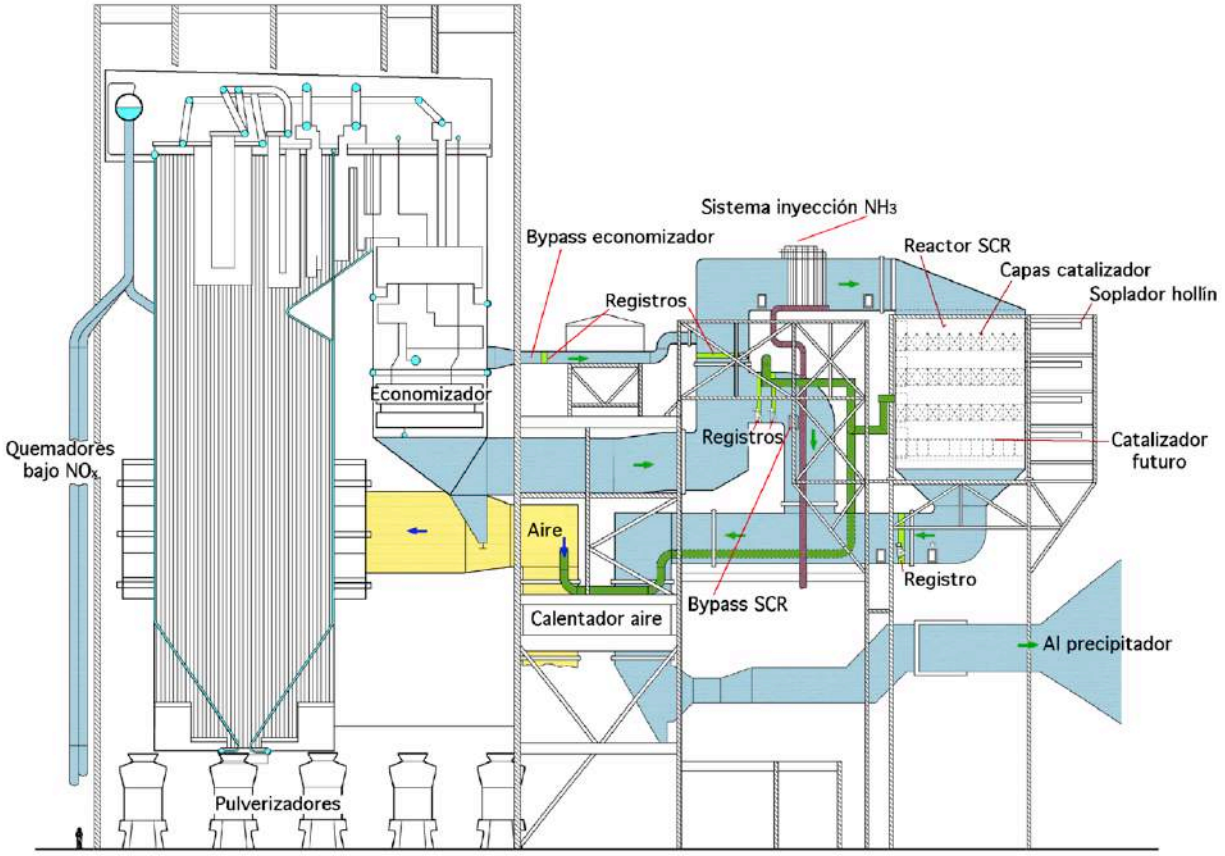


Fig XXXIV.27.- Caldera de carbón modernizada y readaptada con SCR

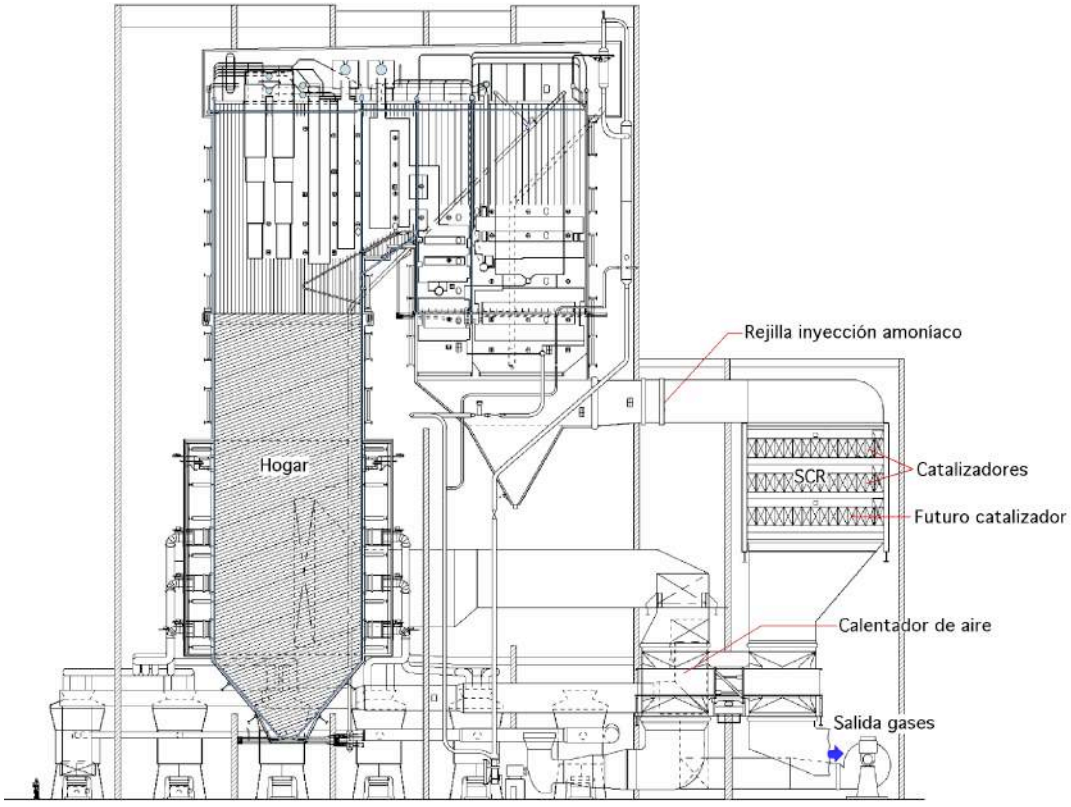


Fig XXXIV.28.- Caldera con (SCR) para elevadas concentraciones de polvo en el lado caliente

La tecnología (SCR) ha demostrado que es fiable y que es capaz de reducir las emisiones de NO_x hasta un 90% y más en algunos casos especiales.

Ubicación con elevadas concentraciones de polvo en el lado caliente.- Como la temperatura ideal de los gases para la reducción de losNO_x varía entre 700÷750ºF = (371÷ 399ºC), implica que en determinados tipos de calderas el sistema (SCR) se instale a la salida del economizador, que precede al calentador de aire, Fig XXXIV.28; ésta ubicación en el lado caliente sirve para cualquier tipo de combustible y elevadas concentraciones de polvo en combustibles cargados de cenizas.

Las unidades con precipitadores electrostáticos (ESP) en el lado caliente pueden ubicar el (SCR) entre el (ESP) y el calentador de aire, para $\begin{cases} \text{- } \textit{aprovechar la temperatura ideal} \\ \text{- } \textit{evitar los efectos de la ceniza sobre el catalizador} \end{cases}$

Para algunas aplicaciones de calderas, el campo de temperaturas ideal no se produce en el lugar conveniente y, por lo tanto, el diseño del sistema requiere adaptaciones especiales, como un economizador dividido.

Ubicación con bajas concentraciones de polvo en el lado frío.- Una ubicación alternativa del (SCR) es colocarle después del calentador de aire y sistemas de recogida de basuras y desulfuración de gases de combustión (FGD), como se muestra en la Fig XXXIV.29.

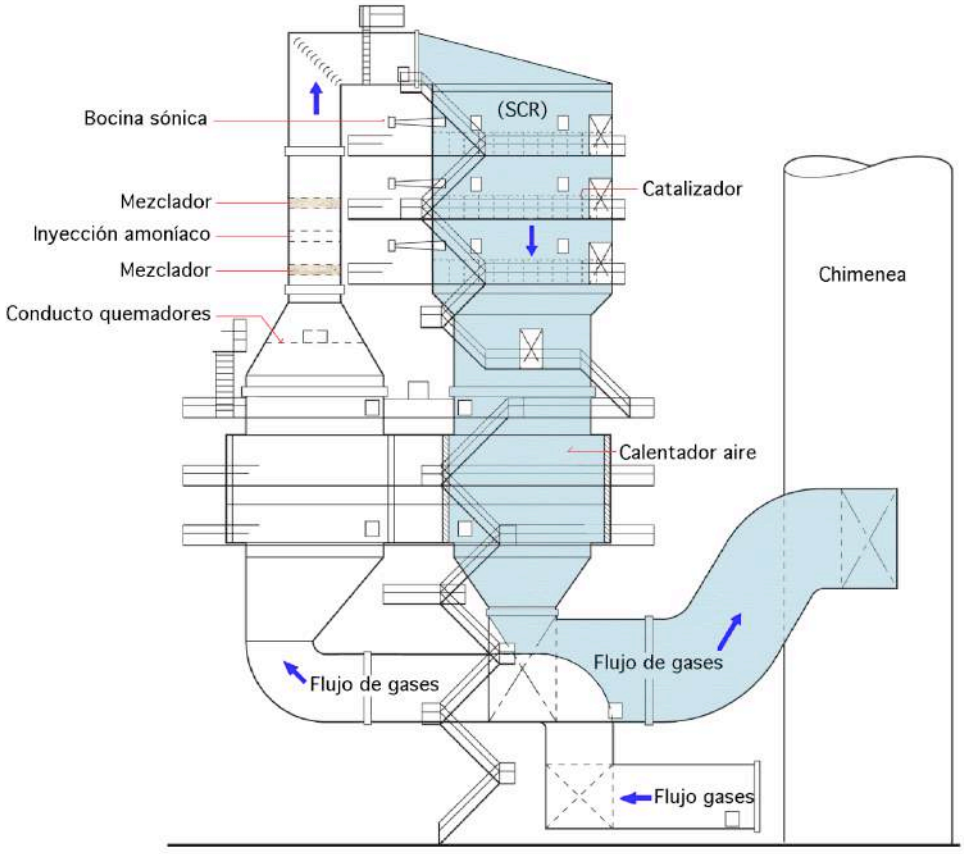


Fig XXXIV.29.- Caldera con SCR, para bajas concentraciones de polvo en el lado frío

Estos sistemas incluyen todos los componentes mencionados anteriormente, y deben incluir también un sistema que aumente la temperatura de los gases de combustión. En algunas aplicaciones de calderas, la ubicación del lado frío se reserva para instalaciones transitorias en donde la falta de espacio y duración de la interrupción lo aconsejen. Un equipamiento adicional complementario para este diseño puede incluir calentadores de aire (gas-gas), intercambiadores de calor de alta presión de vapor, conducto de quemadores, o una combinación de ellos. Cuando se instala después de un sistema FGD o para un combustible bajo en S y después del colector de partículas, normalmente se consiguen temperaturas de gases de 600÷650ºF= (316 ÷343ºC)

Las calderas Package pueden requerir un conducto de quemadores para alcanzar la temperatura requerida por el gas.

Los sistemas de calderas que queman biomasa y que rechazan combustibles de desechos que contienen componentes que rápidamente desactivarían el catalizador, pueden considerar esta disposición de bajo polvo/lado frío.

Futuro.- Los avances registrados en los sistemas (SCR) se han centrado en desarrollos del catalizador para
- *Mejorar su resistencia a la erosión*
- *Incrementar su resistencia a la desactivación química*
- *Disminuir la conversión de SO_2 en SO_3*
- *Lograr extender el campo útil de temperaturas aptas para la reducción del NO_x*

Los materiales catalizadores como zeolitas y metales preciosos son innovaciones bastante recientes. La experimentación de procesos de reducción selectiva no catalítica (SNCR) ha considerado otras alternativas como la urea, el ácido cianúrico, el sulfato amónico, y la utilización de retenedores, como el metanol, inyectados con el reactivo del NO_x.

Un caso especial de tecnología de inyección es el que se refiere a las aminas orgánicas; por ejemplo, la metilamina reacciona con el HNO_2 para formar metanol y nitrógeno, que es una reacción en fase gaseosa a baja temperatura, frente a las reacciones ordinarias a alta temperatura. Sin embargo, la concentración en fase gaseosa de HNO_2 se limita por la oxidación del NO a NO_2; esta tecnología todavía se encuentra en fase de desarrollo. Existen una gran variedad de sistemas de postcombustión para el control del NO_x que se encuentran en diversos estados de demostración y desarrollo; muchos de ellos combinan los sistemas de control de NO_x y de SO_2. Los sistemas (SNCR) y (SCR) básicamente procesan una reducción en seco del NO_x mediante amoniaco o urea, mientras que otros sistemas más avanzados, que se encuentran en desarrollo, ofrecen una gran variedad de opciones, como:
- *Absorción acuosa o seca mediante sólidos*
- *Absorción más oxidación mediante un líquido*
- *Absorción más reducción mediante un líquido*

REFERENCIAS AL CAP XXXIV.- CONTROL Y ELIMINACIÓN DE LOS NO_x

A.F. Sarofim, J.H. Pohl.- KINETICS OF NITRIC OXIDE FORMATION IN PREMIXED LAMINAR FLAMES.- 14th Symposium on Combustion.- Pennsylvania State University , 1972

A.F. Sarofim, J.H. Pohl.- DEVOLATILIZATION AND OXIDATION OF COAL NITROGEN.- 16th Symposium on Combustion.- Massachusetts Institute of Technology , 1976

K.J. Lim, al.- ENVIRONMENTAL ASSESSMENT OF UTILITY BOILER COMBUSTION MODIFICATION NO_x CONTROLS.- Contract 68-02-2160.-U.S. Environmental Protection Agency Report, 1980

B.E. Hurst , C.M. White.- THERMAL NO_x. A COMMERCIAL SELECTIVE NONCATALYTIC REDUCTION PROCESS FOR WASTE-TO-ENERGY APPLICATIONS.- 12th Biennial National Waste Processing Conference.- Proceedings of the ASME, 1986

J.A. Miller , T. Bowman.- MECHANISM , MODELING OF NITROGEN CHEMISTRY IN COMBUSTION.- Fall Meeting of the Western States.- The Combustion Institute, 1988

American Lung Association Report.- WHY NO_x? THE COSTS, CONSEQUENCES AND CONTROL OF NITROGEN OXIDES IN THE HUMAN AND NATURAL ENVIRONMENTAL.- 1989

R.M. Perhac.- ENVIRONMENTAL EFFECTS OF NITROGEN OXIDES.- Symposium on Stationary Combustion Nitrogen Oxide Control.- Report GS6423- Vol.1.- Electric Power Research Institute , 1989

Prepared for Conference Technology Center.- SOURCEBOOK NO_x CONTROL TECHNOLOGY DATA.- U.S. Environmental Protection Agency, 1990

B, W.- STEAM : IST GENERATION AND USE.- 40th Edition.- The Babcock and Wilcox Company.- Barberton, Ohio, USA, 1992

EPA, 1999. US Environmental Protection Agency, Clean Air Technology Center. TECHNICAL BULLETIN: NITROGEN OXIDES (NO_X), WHY AND HOW THEY ARE CONTROLLED. Research Triangle Park, NC. 1998.

EPA, 2002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA AIR POLLUTION CONTROL COST Manual, Section 4 Chapter 1. EPA 452/B-02-001. 2002.

ICAC, 2000. Institute of Clean Air Companies, Inc. WHITE PAPER: SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION (SNCR) FOR CONTROLLING NO_x EMISSIONS.- Washington, D.C. 2000.

NESCAUM, 2002. Northeast States for Coordinated Air Use Management. Status Reports on NO_x. CONTROLS FOR GAS TURBINES, CEMENT KILNS, INDUSTRIAL BOILERS, AND INTERNAL COM-

BUSTION ENGINES: Technologies , Cost Effectiveness. Boston, MA. 2002.

D.P. Tonn, T.A. Uysal.- 2200 MW SCR INSTALLATION ON NEW COAL-FIRED PROJECT.- Babcock &Wilcox.- Barberton, Ohio, U.S.A.Presented to: Institute of Clean Air Companies, ICAC Forum '98, Durham, North Carolina, U.S.A., March 18-20, 1998

L.N. Plummer, T.M.L.Wwgley , D.L. Parkhurst.- THE KINETICSOF CALCITE DISSOLUTION IN CO_2-WATER SYSTEMS AT 5°C TO 60°C AND 0 TO 1 ATM CO_2 .- American Journal of Science, 1978

Smith, G., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W. , Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R., Song, S. H., Gardiner, Jr., W. C., Lissanski, V GRI MECH 3.0,., Qin Z. W., http:\www.me.berkeley.edu/grimech.

Greco, R. A., Morris, E. L., Michels, W. F., Cardinal, T. A., and Houy, S.- PERFORMANCE OF AMINE-ENHANCED FUEL LEAN GAS REBURN ON A 600 MW UTILITY BOILES.- Presented at Power-Gen 99, November 31- December 3, 1999, New Orleans, Louisiana.

Von der Heide, B. et al..- NOX-MINDERUNG AN EINEM STEINKOHLEBEFEUERTEN KESSEL IN DER EHEMALIGEN CSFR NACH DEM NO_X OUT- Verfahren. VGB-Konferenz "Kraftwerk und Umwelt 1993", Essen. 28. April 1993

Grimard, F.X., von der Heide, B.- LONG-TERM EXPERIENCES WITH NON-CATALYTIC NOXREDUCTION IN MUNICIPAL WASTE INCINERATORS, POWER GEN, Madrid, 17-19 June 1997

Kutlovsky, J., von der Heide, B.- EXPERIENCE IN CONTROLLING NO_X FROM UTILITY BOILERS WITH SNCR USING UREA AND AMMONIA AS REAGENT.- POWER GEN, Frankfurt, 1999

Kaufmann, K. et. al.- THE COMBUSTION OF DIFFERENT FUELS IN AL 180 MW TH CIRCULATING FLUIDIZED BED STEAM GENERATOR IN ÂWIECIE (POLAND).- Power-Gen Europe, 28.-30. Juni 2005 in Milano

Von der Heide, B.- IST DAS SNCR-VERFAHREN NOCH STAND DER TECHNIK ABFALLWIRTSCHAFTS- UND ENERGIEKONFERENZ.- 30./31.01.2008 in Berlin

Bernd von der Heide.-- SNCR PROCESS - BEST AVAILABLE TECHNOLOGY FOR NO_X REDUCTION IN WASTE TO ENERGY PLANTS.- Presented at POWER-GEN Europe.- Milan, 3 – 5 June 2008

J. R. Comparato, Director, Product Development Fuel Tech, Inc., Batavia, Illinois www.fueltechnv.com.- NO_x CONTROL TECHNOLOGIES: FOCUS SNCR.- Western Coal Council, Burning PRB Coal Seminar.- Birmingham, Alabama

Smith, G. P., Golden, D. M., Frenklach, M., Moriarty, N. W. , Goldenberg, M., Bowman, C. T., Hanson, R., Song, S.. H., Gardiner, Jr., W. C., Lissanski, V., Qin Z. W.- GRI MECH 3.0, http:\www.me.berkeley.edu/gri-mech.

Greco,R. A., Morris, E. L., Michels, W. F., Cardinal, T. A., and Houy, S. PERFORMANCE OF AMINE-ENHANCED FUEL LEAN GAS REBURN ON A 600 MW UTILITY BOILER, presented at Power-Gen 99, November 31- December 3, 1999, New Orleans, Louisiana.

Bonnie Courtemanche, P.E.; Darrell Dorman; Richard D. Fanto Jr.; Sr. Staff Engineer Riley Power Inc; Vlad Zarnescu, Ph.D Principal Engineer Riley Power Inc. ACHIEVING OVER 50% NO_X REDUCTION ON A UTILITY BOILER ORIGINALLY EQUIPPED WITH CIRCULAR BURNERS AND NO_X PORTS USING CCV®DAZ BURNERS AND ADVANCED OFA.- Presented at Clearwater Coal Conference. June 1-5, 2008, Clearwater, Florida