XXXV.- CONTROL Y ELIMINACIÓN DE LOS SO_x

pfernandezdiez.es

Introducción	*1323*
Desulfuración del carbón	*1325*
Desulfuración física de carbón	*1325*
Desulfuración química del carbón	*1325*
Desulfurización microbiológica del carbón	*1326*
Eliminación de SO_2 durante la combustión	*1326*
Control de los SO_x	*1329*
Eliminacion del SO2 de gases de combustion	*1330*
Diseño de depuradores húmedos (FGD)	*1330*
Consideraciones sobre el depurador de humos	*1333*
Procesos de (FGD) con caliza y con cal	*1335*
Preparación del reactivo	*1335*
Caliza	*1335*
Cal	*1337*
Secado y colocación de la lechada	*1338*
Deshidratación primaria	*1338*
Deshidratación secundaria de los subproductos de FGD	*1338*
Diagramas de flujo y balance de masa del proceso global	*1339*
Proceso caliza -Yeso	*1341*
Proceso sulfato amónico	*1541*
Diagrama de flujo del sistema húmedo FGD con cal	*1342*
Química del depurador húmedo	*1343*
Características que refuerzan los aditivos	*1347*
Ácidos orgánicos blandos	*1348*
Oxido de magnesio	*1349*
Aditivos para el control de incrustaciones	*1349*
Medida del pH	*1350*
Eliminacion del SO_2 de gases de combustion: depuración seca	*1351*
Proceso de inyección seca	*1352*
Proceso de absorción-secado por atomización	*1352*
Química del depurador seco	*1357*
Otras tecnologías	*1359*
Inyección de absorbente en el hogar	*1359*
Trona y nacolita	*1360*
Lechos móviles de carbono activado	*1361*
El trióxido de azufre SO_3 y la formación de vapor ácido	*1361*
Métodos de control del SO_3	*1362*
Inyección de sorbente	*1362*
Humidificación	*1363*
Inyección de amoníaco	*1363*
Referencias	*1365*

Una gran parte del S emitido a la atmósfera se origina en forma de sulfuro de hidrógeno, procedente de la descomposición de la materia orgánica; estas emisiones se oxidan lentamente para formar SO_2.

La combustión de combustibles fósiles que producen grandes cantidades de SO_2 en porciones relativamente pequeñas de la atmósfera, crea problemas en el ecosistema que se encuentre en el recorrido de tales emisiones.

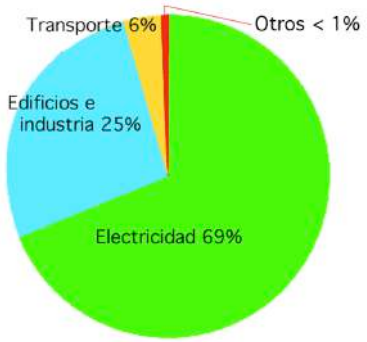


Fig XXXV.1.- Fuentes de generación de SO_2

Las emisiones mundiales anuales de SO_2 se estiman en 200 millones de toneladas, casi la mitad procedente de fuentes industriales, como la combustión de combustibles fósiles y el refino metalúrgico de minerales.

Cuando el SO_2 gaseoso se combina con agua líquida, se forma una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico SO_4H_2, que es el componente principal de la lluvia ácida, junto con el ácido nítrico NO_3H.

Las reacciones del SO_2 se pueden poner en la forma:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow SO_3H_2$$

$$2\,SO_3H_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_4H_2$$

El SO_2 se puede también oxidar en la atmósfera para formar trióxido de azufre SO_3 gaseoso; este gas tiene una elevada afinidad por el vapor de agua, en la forma:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow SO_4H_2$$

ecuaciones que caracterizan la deposición seca de partículas aciduladas de polvo y de aerosoles.

La escala del pH es el método que se utiliza para cuantificar la acidez de la lluvia ácida y se define como:

$pH = - lg_{10}\,[H^+]$, *siendo* $[H^+]$ *la concentración de iones hidrógeno en solución*

Un pH inferior a 7 se considera ácido, mientras que un valor superior a 7 es alcalino; el pH = 7 es el del agua destilada pura.

Si el agua de lluvia no contiene nada de sulfúrico ni de nítrico, el valor de su pH es 5,7 debido

a la absorción de CO_2 procedente de la atmósfera. No existe una definición universalmente aceptada del valor del pH con el que se constituye la lluvia ácida; un valor del pH= 4,6 es suficiente para provocar daños permanentes en lagos y bosques y un pH = 4,2 se ha podido observar en lluvias ácidas.

XXXV.1.- DESULFURACION DEL CARBÓN

Desulfuración física de carbón.- El S se presenta en el carbón en dos formas básicas:

a) Azufre orgánico o químicamente asociado con la materia orgánica del carbón
b) Azufre inorgánico, principalmente en forma de piritas

El carbón mineral se extrae mezclado con una serie de compuestos minerales, de los cuales los más importantes son los sulfuros metálicos, que suponen el origen de un porcentaje importante del azufre emitido en las combustiones.

La separación de estos sulfuros, o lavado del carbón, se efectúa por diferentes métodos, como son:

- La separación en medios densos, donde el carbón triturado flota, hundiéndose los sulfuros, sulfatos y otras impurezas

- Separación en espuma, basada en el carácter hidrófilo o hidrófobo de las partículas, agregando un agente espumante a carbón triturado en agua

- Separación magnética, aprovechando las propiedades diamagnéticas del carbón frente a las paramagnéticas de las sustancias que lo acompañan

- Otros métodos, como separación hidráulica en caja pistón, separación electrostática, etc.

Estas técnicas de desulfuración física del carbón son aplicables sólo para la eliminación del azufre inorgánico, pero no el orgánico, utilizando las diferencias de propiedades físicas entre la pirita y los demás constituyentes del carbón. Para que este tipo de técnicas sean lo más efectivas posibles es necesario liberar la pirita triturando el carbón que, posteriormente, es tratado con el equipo más adecuado a cada caso.

Desulfuración química del carbón.- Para poder eliminar el S orgánico se pueden utilizar métodos químicos, como:

- La licuefacción, hidrogenación catalítica con corriente de hidrógeno, donde la casi totalidad del S va en la fracción gaseosa en forma de SHA

- La pirólisis, calentamiento en defecto de aire, con formación de fracciones sólida, líquida y gaseosa, y que se está empezando a emplear para la incineración de residuos y, más recientemente y a mayor escala, la gasificación

Todos los procesos químicos eliminan la mayor parte del S pirítico (inorgánico), 90%, mientras que el azufre orgánico se elimina en proporciones mucho menores, 0÷40%; éstos procesos presentan grandes problemas de desarrollo que dificultan su puesta en práctica.

La eliminación de S por vía química da lugar a una eliminación del azufre total que, en general, no cumple la normativa vigente para la emisión de SO_2 cuando se quema carbón a gran escala.

Desulfurización microbiológica del carbón.- La oxidación atmosférica del carbón incluye una reducción significativa del contenido en S; mediante el uso de microorganismos se puede catalizar la oxidación de la pirita.

El Thioobacillus ferrooxidans funciona a 20°C y el Sulfulobus acidocaldonius entre 60÷80°C; ambos microorganismos son aerobios y acidofílicos prosperando en medios ácidos, pH= 1÷4, pero ninguno de los dos reduce el contenido de S orgánico en el carbón.

La utilización de este método conlleva la necesidad de disponer de grandes lagunas aireadas y agitadas en función del tipo de microorganismo utilizado., siendo necesario el uso adicional de otros microorganismos para metabolizar compuestos orgánicos que actúan como tóxicos de los organismos catalizadores de la oxidación de piritas.

XXXV.2.- ELIMINACIÓN DE SO_2 DURANTE LA COMBUSTIÓN

A titulo comparativo, los contenidos medios en S y el poder calorífico superior de algunos combustibles son los indicados en la tabla siguiente:

Combustible	*Azufre %*	*PCS (Kcal/kg)*
Hulla/antracita	*1,2*	*4800*
Lignito negro	*6*	*3000*
Lignito pardo	*2,9*	*2100*
Fuelóleo	*3,5*	*10100*

Un poder calorífico menor supone un mayor consumo de combustible para generar la misma energía, lo que significa una mayor emisión de SO_2. Si la hulla tiene 1,6 veces el poder calorífico del lignito negro y 5 veces menos de contenido en S, las emisiones de SO_2 serán 8 veces mayores si se quema lignito en lugar de hulla para generar la misma cantidad de energía.

La eliminación de SO_2 se puede llevar a cabo durante el proceso de combustión del carbón introduciendo adsorbentes (caliza o dolomía) que se calcinan bajo las condiciones de la combustión, obteniéndose CaO y MgO, que son sulfatados al entrar en contacto con el SO_2 y O_2, produciéndose una capa de $CaSO_4$ alrededor de la partícula que va cerrando el paso del gas al CaO, dejando una parte interna de cal sin reaccionar y provocando la finalización de la reacción.

Si se inyecta en el hogar carbonato cálcico CO_3Ca o hidróxido cálcico $Ca(OH)_2$, se provocan las siguientes reacciones:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - 183\ kJ/g.mol$$

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O - 108\ kJ/g.mol$$

En el hogar la calcinación empieza a 800ºC para la primera reacción y a 500ºC para la segunda, a 1 atm de presión; cuando estas reacciones se producen correctamente generan un CaO poroso, con mucha superficie activa; a temperaturas excesivamente altas, 1.300ºC, el CaO sinteriza presentando menor superficie activa.

El SO_2 se combina con el CaO según la reacción:

$$CaO + SO_2 + O_2 = CaSO_4 + 486\ kJ/g.mol$$

La estabilidad del yeso formado depende de la temperatura y de la presión parcial del SO_2; a altas temperaturas el $CaSO_4$ formado es inestable, por lo que la temperatura es un factor limitante en la captura del SO_2 por el CaO.

La reactividad del CaO con el gas es función de la porosidad, o lo que es lo mismo, de la superficie de contacto. Los datos experimentales indican que a una temperatura de 1100ºC se consigue un área máxima y una elevada reactividad química del CaO.

A menor tamaño de partícula se obtiene mayor superficie específica, aunque el coste de la molienda encarece el proceso y es necesario buscar un tamaño de compromiso; el sorbente se debe introducir homogéneamente repartido y con la mayor penetración posible en una sección del hogar en donde la temperatura media sea de unos 1250ºC, con el objeto de que el tiempo de residencia o de contacto sorbente/gases en el intervalo de temperaturas 800÷1250ºC sea el mayor posible y el rendimiento de desulfuración el óptimo.

En el mecanismo de captura del SO_2 la caliza y el carbón se mezclan en una relación 6CaO/1S, reduciéndose el tamaño de la mezcla antes de ser compactada. Los gránulos (pellets) se carbonizan y pirolizan a temperaturas entre 700°C÷1.316°C, proceso que ha sido comercializado en gasificadores y calderas.

La aplicación óptima para la adicción de adsorbentes de SO_2 es en la combustión de carbón en lechos fluidificados. La mezcla producida en el lecho asegura un buen contacto entre el adsorbente y los gases de combustión, así como una temperatura uniforme en el lecho entre 750°C÷950°C.

Uno de los mayores incentivos para el desarrollo de esta tecnología es la capacidad para que-

mar tipos muy diferentes de carbón con pequeña incidencia en el medio ambiente. En particular, puesto que los lechos fluidificados operan a temperaturas de combustión menores que los equipos de pulverización de fuel o de combustión normal, las emisiones de SO_2 se pueden reducir mediante alimentación de caliza o dolomía con el fuel o carbón.

La combustión en lechos fluidificados presurizados, 8÷16 bars, consiste en inyectar en el hogar una mezcla de carbón y caliza molidos, manteniéndose en suspensión mediante chorros de aire; la función de la caliza es capturar el azufre contenido en el carbón.

El movimiento de las partículas en el lecho mejora el proceso de combustión del carbón y las temperaturas, 850ºC÷900ºC, se pueden mantener relativamente bajas, casi la mitad que en un hogar convencional; en este rango de temperaturas la reacción entre el SO_2 y la caliza es más efectiva, limitándose también la producción de NO_x, ya que el N_2 del aire no reacciona a tan baja temperatura, haciéndolo sólo el N_2 contenido en el carbón. Esta tecnología permite quemar carbones con alto contenido en S, ya que más del 96% del S es capturado, reduciéndose la emisión de NO_x entre un 50÷70%.

Los factores que influyen en la eliminación del SO_2 en este tipo de sistemas, son de dos tipos:

- *Parámetros de operación del lecho*
- *Características del adsorbente*

Los parámetros de operación que afectan a la captura de SO_2 son:

- *La relación molar Ca / S*
- *La temperatura y presión del lecho*
- *La relación velocidad de fluidificación / altura de lecho*
- *El reciclado de finos*

El tipo de adsorbente utilizado y el tamaño de partículas de sólido son dos características que también afectan a la eliminación de SO_2.

Con objeto de conocer el grado de utilidad de los sólidos es necesario realizar pruebas de caracterización de los adsorbentes, para estimar la capacidad de sulfatación mediante análisis termogravimétricos y tests de fluidificación. La necesidad de caliza o dolomía para eliminar el SO_2 es del orden del 10÷20% o más del consumo de carbón; la cantidad requerida depende de:

- *El contenido en S del carbón*
- *Las características del adsorbente*
- *El límite de emisiones impuesto*

XXXV.3.- CONTROL DEL SO_2

Hay una gran variedad de procesos y tecnologías de control de SO_2 que se están utilizando en la actualidad, y otras que se encuentran en diferentes etapas de desarrollo.

Los procesos comercializados incluyen procesos $\begin{cases} \text{- } húmedos \\ \text{- } semisecos\ (pulverización\ de\ lodos\ con\ secado) \\ \text{- } totalmente\ secos \end{cases}$

En las centrales termoeléctricas se utilizan dos estrategias para el control de las emisiones de SO_2, la $\begin{cases} \text{- } sustitución\ del\ combustible\ por\ otro\ de\ menor\ contenido\ en\ S \\ \text{- } instalación\ de\ depuradores \end{cases}$

Globalmente, en plantas termoeléctricas, el cambio de combustible representa 2/3 del control de SO_2, mientras que los depuradores totalizan 1/3 de la reducción del SO_2.

Los *depuradores* tienen las siguientes ventajas:

- La planta energética puede continuar empleando su fuente normal de suministro de combustible, como una alternativa a cambiar el combustible por otro con menos S

- Los depuradores húmedos proporcionan una eficiencia de eliminación de SO_2 elevada, como alternativa a los métodos tradicionales y emergentes de desulfuración de humos (FGD)

De la potencia total mundial con sistemas de desulfuración de humos (FGD), el 85% corresponde a depuradores húmedos y el 15% restante a depuradores secos.

Los procesos de depuración húmeda se clasifican teniendo en cuenta los reactivos que se emplean en los mismos; diversos procesos de depuradores húmedos son:

Cal: $\begin{cases} Con\ reguladores\ inorgánicos\ (como\ óxido\ de\ Mg) \\ Sin\ reguladores \end{cases}$

Caliza: $\begin{cases} Con\ ningún\ inhibidor\ de\ oxidación\ natural \\ Con\ oxidación\ inhibida \\ Con\ oxidación\ forzada\ in\ situ \\ Con\ oxidación\ forzada\ ex\ situ \\ Con\ reguladores\ solubles\ orgánicos\ o\ inorgánicos \end{cases}$

Alcali dual: $\begin{cases} Carbonato\ de\ Na\,/\,hidróxido\ de\ Ca \\ Carbonato\ de\ Na\,/\,carbonato\ de\ Ca \end{cases}$

Ceniza de sosa: $\begin{cases} Con\ regeneración\ por\ desmenuzado\ con\ vapor \\ Sin\ regeneración \end{cases}$

Óxido de magnesio con regeneración térmica

siendo el más utilizado el que usa caliza:

- Las principales ventajas de la caliza son su $\begin{cases} amplia\ disponibilidad \\ precio\ competitivo \end{cases}$ *, ya que entre un 5÷6% de la corteza terrestre se compone de carbonatos y silicatos de Ca y Mg.*

- La caliza se compone de carbonato cálcico $CO_3\,Ca$*, que se extrae, transporta y almacena con facilidad.*

- Su almacenamiento y transporte en la planta son similares a los de la manipulación del carbón

XXXV.4.- ELIMINACION DEL SO_2 DE GASES DE COMBUSTION; DEPURACIÓN HÚMEDA

a) DISEÑO DE DEPURADORES.- Los primeros depuradores húmedos para desulfuración de humos (FGD) que se instalaron en USA, eran una combinación de $\begin{cases} colectores\ de\ partículas \\ absorbedores\ de\ SO_2 \end{cases}$

La *torre de rocío* es el tipo más sencillo de depurador de gases que limpia por fricción, en el que discretas gotas de agua al caer colectan partículas de polvo; este dispositivo sólo es efectivo para partículas bastante grandes, por lo que es frecuente su uso como prelimpiador, en particular donde un incremento en la humedad y enfriamiento de los gases puede auxiliar al proceso de limpieza subsecuente, como se aplica con los precipitadores electrostáticos.

Las *torres empaquetadas* se pueden utilizar para la limpieza de partículas por frotamiento, pero por lo general no son muy eficientes para la captura de partículas de tamaño medio (0,5÷10 mm de diámetro)

En los *depuradores dinámicos de gas*, una película de agua se rocía sobre una superficie en movimiento. En un depurador de rocío centrífugo, los gases se introducen en forma tangencial hacia dentro de un ciclón en donde las gotas se proyectan hacia la periferia del rociador que se encuentra en el centro.

Las gotas adquieren un movimiento en espiral, ya que son relativamente grandes e interceptan las partículas de polvo. En la pared, la película húmeda evita la reincorporación de las partículas después de su captura.

Los *colectores de polvo de alta eficiencia*, utilizados en todos los precipitadores electrostáticos, se sustituyeron por depuradores Venturi, Fig XXXV.2. En esta disposición, el colector de polvo se coloca aguas arriba del depurador húmedo; el ventilador de tiro inducido se ubica entre el colector de polvo y el depurador, Fig XXXV.3, permitiendo así que el ventilador funcione con humos secos y libres de partículas; el líquido se pone en contacto, mediante rociadores, con el gas sucio que se mueve a altas velocidades a través de la garganta del Venturi, 100÷400 ft/seg = (30÷120 m/seg) y caidas de presión entre 20"÷60"wc = (0,5÷1,5 m.c.a.), lo que requiere de una energía considerable debido a la necesidad de empujar los gases a alta velocidad a través del sistema.

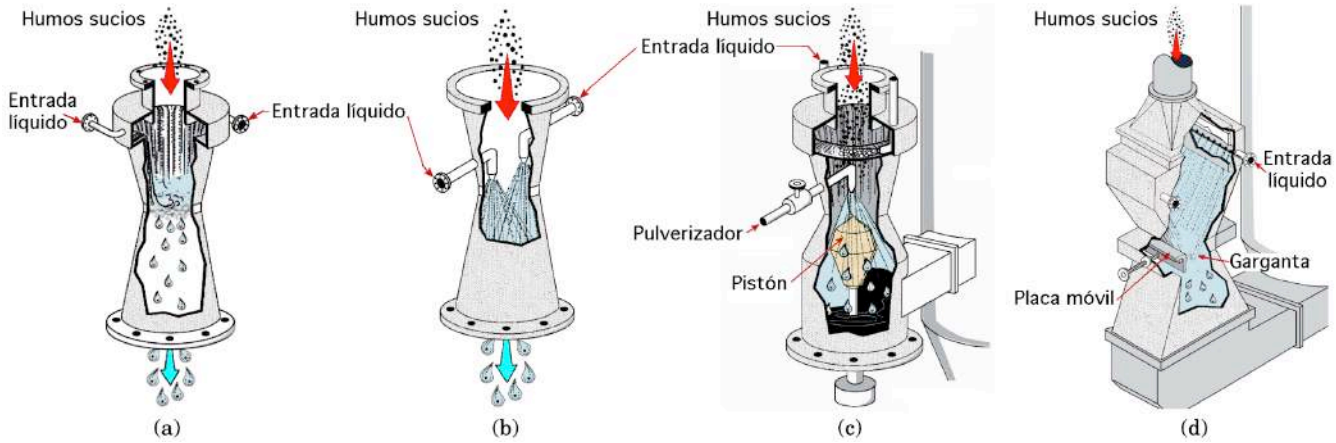


Fig XXXV.2.- Depuradores Venturi: a) Con garganta húmeda; b) Con garganta no húmeda c) Con garganta ajustable mediante un plunger o pistón cónico; d) Con garganta rectangular ajustable



Fig XXXV.3.- Conjunto separador Venturi-Torre absorción

En Alemania, donde casi todos los sistemas (FGD) eran parte de calderas modernizadas, se hicieron plantas en las que los ventiladores de tiro inducido no tenían suficiente capacidad, por lo que, aguas abajo del depurador se colocaba un ventilador de refuerzo para hacer frente al tiro extra que requería el depurador; estos ventiladores incorporaban un sistema de lavado para prevenir la excesiva deposición de sólidos procedentes del depurador, tenían carcasas revestidas de caucho y rotores de alta aleación.

El tamaño de un depurador húmedo depende de una serie de parámetros de diseño; se han construido depuradores que llegan a procesar más de 6.10^6 lb/h (756 kg/s) de humos sin problemas técnicos que limiten su tamaño.

El diseño del depurador húmedo más corriente, Fig XXXV.4, es el de torre nebulizadora, o rociadora; la torre se diseña de forma que a carga máxima, la velocidad media de los humos sea de $\begin{cases} 8 \div 13\ ft/s \\ 2{,}4 \div 4\ m/s \end{cases}$ y no sobrepase la velocidad de diseño dependiendo de las condiciones exteriores al depurador; para un depurador húmedo que opera con caliza la velocidad de diseño es de 10 ft/s (3,1 m/s).

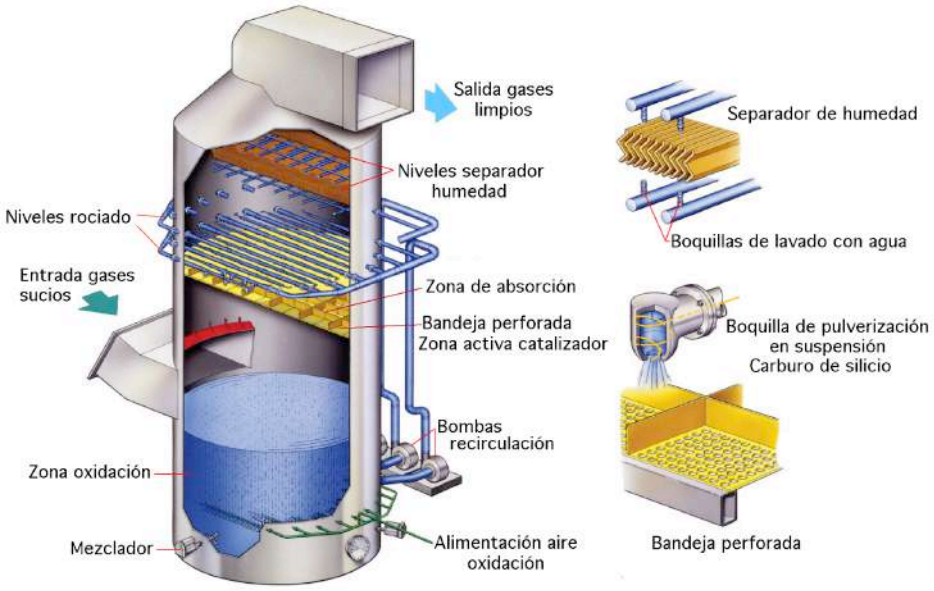
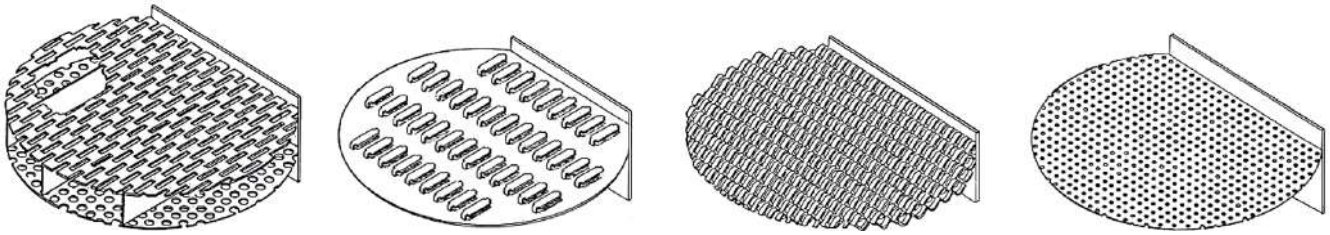


Fig XXXV.4.- Módulo de depuración húmeda para desulfuración de humos (FGD)



De incisiones *De válvulas* *De ranuras tubulares* *De tamiz*

Fig XXXV.5.- Tipos de bandejas perforadas

El diseño del absorbedor incorpora una bandeja con un tamiz o chapa perforada, que reduce la mala distribución del flujo de humos, Fig XXXV.5; la bandeja actúa como un dispositivo para el contacto humos-líquido, siendo la caída de presión a través de la misma de $\begin{cases} 1 \div 3"wg \\ 0{,}2 \div 0{,}7\ kPa \end{cases}$

El diseño de la torre depende de: $\begin{cases} El\ reactivo\ que\ se\ utilice\ (cal\ o\ caliza) \\ La\ relación\ de\ potencias\ \dfrac{Ventilador}{Bomba\ de\ recirculación\ de\ lechada} \\ El\ nivel\ deseado\ de\ eliminación\ de\ SO_2 \end{cases}$

El parámetro predominante en el diseño de depuradores húmedos de desulfuración de humos (FGD), es la relación

$$\frac{\text{Flujo de lechada}}{\text{Flujo de humos en el interior de la torre}} = \frac{L}{G}\ \frac{galones}{ft^3}\ (USA) = \frac{L}{G}\ \frac{dm^3}{m^3}\ (CEE\ y\ Japón)$$

Los depuradores que utilizan sosa operan con valores tan bajos como $\frac{10\ galones}{1000\ ft^3} = \frac{1{,}34\ dm^3}{m^3}$

Algunos depuradores que emplean caliza llegan a $\frac{150\ galones}{1000\ ft^3} = \frac{20\ dm^3}{m^3}$

Las toberas nebulizadoras de tipo cerámico se usan en los depuradores húmedos para controlar la mezcla entre la lechada y los humos; la presión de operación varía en un campo de valores comprendido entre $\begin{cases} 5 \div 20\ psi \\ 34 \div 138\ kPa \end{cases}$

El tanque que se encuentra en la parte inferior de la torre es de reacción o de recirculación; su gran volumen permite el desarrollo de diversas etapas físicoquímicas, para lograr que se complete el proceso.

Consideraciones sobre el depurador de humos.- Los humos penetran lateralmente en el módulo del depurador a una temperatura de $\begin{cases} 250 \div 350°F \\ 121 \div 177°C \end{cases}$ y se refrigeran en fase de vapor hasta su temperatura de saturación, por medio de una lechada atomizada; la carcasa del depurador está a la temperatura de saturación de 125ºF (52ºC), por lo que existe un punto en el que la temperatura superficial cae bruscamente y en el que con más probabilidad se forman deposiciones e incrustaciones.

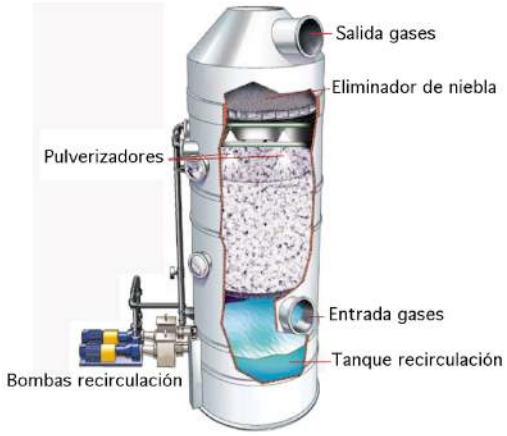


Fig XXXV.6.- Separador depurador

La entrada de los humos al depurador se diseña para evitar la deposición de sólidos de la lechada, en la interface *húmeda-seca*; los humos circulan verticalmente, hacia arriba, a través del depurador. Por encima de la bandeja, los humos pasan a través de varios niveles de nebulizadores o pulverizadores, en los que se produce un contacto adicional *humos-líquido*. Cada nivel de atomización se compone de un conjunto de colectores y toberas nebulizadoras, Fig XXXV.4.5, que producen una atomización basta, con un diámetro de gotas de $2000 \div 2500$ micras, que están en contacto con los humos durante unos 3 seg, en contracorriente, teniendo lugar en este tiempo la absorción de la mayor parte de SO_2.

Por encima de la zona de atomización, antes de que los humos lleguen a los eliminadores de humedad, se dispone de una zona en la que se rompe el contacto para que las gotas de lechada mayores se desprendan y vuelvan a la zona de atomización.

Para un depurador que opere con una velocidad de humos de 10 ft/s (3 m/s), las gotas mayores

de 600 micras deben tener tiempo y masa suficiente para caer y retornar a la zona nebulizadora.

El diseño del eliminador de humedad, en la mayoría de los depuradores húmedos, emplea bloques de placas corrugadas, muy próximas entre sí, que colectan los depósitos residuales de la lechada (gotas que son mayores de unas 20 micras de diámetro) mediante impacto, eliminando la humedad adicional de los humos.

La posibilidad de una corrosión severa es consecuencia de:

- Que los humos salen del eliminador de humedad en estado saturado con vapor de agua

- El inevitable arrastre de gotitas de lechada, con diámetros inferiores a las 20 micras, que tienen una ligera acidez y pueden contener una alta concentración de cloruros disueltos

Los humos contienen algo de SO_2 residual y el oxígeno suficiente para oxidar SO_2 a SO_3.



Torres pulverizadoras abiertas *Torres de paquetes* *Torres de platos*

Fig XXXV.6.- Diversos tipos de separadores depuradores

Como el gas se encuentra saturado con vapor de agua, es inevitable la condensación superficial; este condensado puede llegar a ser muy ácido (pH < 1) y, por tanto, las sales de Ca se pueden depositar sobre las paredes.

Para minimizar estos efectos, se utiliza un $\begin{cases} \textit{nuevo recalentamiento de los humos} \\ \textit{revestido de los conductos y de la chimenea} \end{cases}$

El primero implica el recalentamiento de los humos de forma que no queden gotitas residuales, y se cumplimenta mediante varios sistemas, como:

- Calentadores con serpentines de vapor

- Mezcla con humos calientes que bipase el depurador (tiene el inconveniente que se reduce la efectividad global del sistema de desulfuración de humos FGD)

- Mezcla con aire caliente

- Mezcla con humos generados por la combustión de combustible limpio

- Calentadores regenerativos con termotransferencia de humos calientes de entrada hacia los humos más fríos de salida, con el problema de que se presenta una deposición y corrosión

El recalentamiento de los humos y la consiguiente evaporación de las gotitas que proceden del depurador concentra los componentes corrosivos presentes en la lechada, por lo que se tiende a operar sin el recalentamiento, asumiendo la operación con chimenea húmeda. Con las condiciones expuestas, los conductos de humos entre depurador y chimenea deben estar revestidos con materiales resistentes a la corrosión, y la chimenea ha de estar forrada con ladrillos resistentes al ácido; se incluye un sistema de drenaje para poder manejar la condensación del vapor de agua.

XXXV 5.- PROCESOS DE (FGD) CON CALIZA Y CON CAL

En todos los procesos con caliza y con cal, el reactivo se consume en el proceso y se tiene que reponer continuamente, por lo que son procesos no regenerativos, Fig XXXV.7.

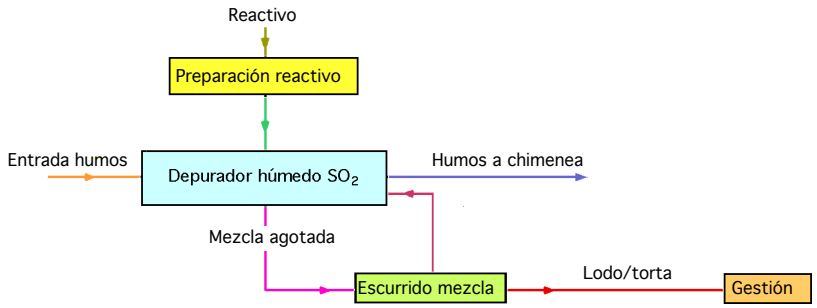


Fig XXXV.7.- Diagrama del sistema (FGD) húmedo

Cada uno de estos procesos comprende cuatro etapas: $\begin{cases} \textit{Preparación del reactivo} \\ \textit{Absorción de } SO_2 \\ \textit{Deshidratación de la lechada} \\ \textit{Colocación final} \end{cases}$, existiendo de cada una de ellas distintas variantes. Todas las instalaciones de desulfuración de humos (FGD), por vía húmeda, tienen algún aspecto singular.

a) PREPARACIÓN DEL REACTIVO

Caliza.- En USA la mayoría se los sistemas (FGD) por vía húmeda con caliza cuentan con una molienda húmeda in situ para la preparación de la lechada; el sistema es un molino de bolas en

circuito cerrado, Fig XXXV.8. La energía requerida para alcanzar un tamaño dado de molienda se estima mediante la ecuación propuesta por Bond:

$$W = \frac{10\,W_i}{\sqrt{D_p}} - \frac{10\,W_i}{\sqrt{D_F}} \quad , \text{ en la que } \begin{cases} W \text{ es la energía, } kWh/t \text{ de producto} \\ W_I \text{ es el índice de trabajo Bond, } kWh\ (micras)^{1/2}/t \\ D_P \text{ es el diámetro del producto, en micras, que es un 80\% más fino} \\ D_F \text{ es el diámetro alimentado, en micras, que es un 80\% más fino} \end{cases}$$

El índice de trabajo Bond para calizas varía entre 8÷15 kWh (micras)$^{1/2}$ / t

Para los sistemas con molienda en la planta, el diámetro medio de la caliza que se recibe es igual o menor de 1" y se alimenta al molino de bolas a través de un alimentador gravimétrico de cinta. En el conducto de alimentación se añade agua fresca o reciclada, en proporción a la piedra caliza.

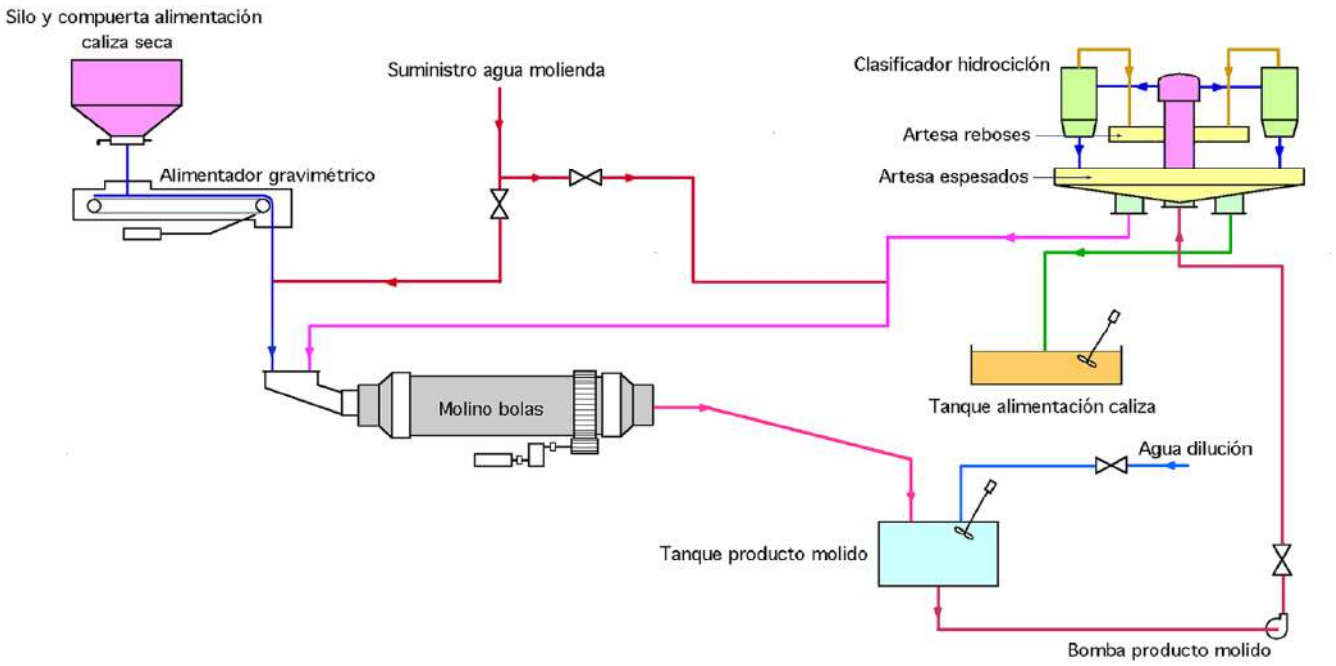


Fig XXXV.8.- Sistema de preparación del reactivo caliza

El efluente del molino se dirige al tanque de producto molido, desde el que se bombea hacia un conjunto de hidrociclones en los que se separan los finos de las fracciones bastas (no separadas por flotación), las cuales se retornan al molino de bolas, mientras que el material fino se envía al tanque alimentador de caliza.

El balance de agua hay que mantenerlo, de forma que en el tanque alimentador se alcance entre un 25÷35% de sólidos suspendidos.

La caliza molida más basta, utilizada en los sistemas (FGD), es aquélla que su 70% pasa a través de un tamiz con 200 mallas por pulgada (200 mesh (75 micras)).

La molienda fina de la caliza genera un producto tal que su 95% es más fino que el tamaño co-

rrespondiente a 325 mesh (44 micras); una molienda fina requiere un sistema con molino de bolas mayor y con más elevados gastos de operación.

El material más fino facilita una $\begin{cases} \textit{mayor utilización de la caliza} \\ \textit{mejor reactividad con el } SO_2 \\ \textit{mayor eliminación para una estequiometría dada} \end{cases}$, a la vez que permite el uso de pequeños tanques de reacción, en algunos casos particulares.

La estequiometría se define como la relación molar entre el reactivo $CaCO_3$ para los sistemas con caliza, y el SO_2.

En Alemania se prefiere la molienda fuera de la planta; la caliza se muele seca, en una determinada ubicación y después se transporta en camiones hasta los sistemas (FGD).

En la planta, la caliza pulverizada se transporta neumáticamente hasta un silo de almacenamiento, para alimentar los tanques de preparación de lechada, que están llenos de agua.

Este sistema requiere menos espacio que las instalaciones de molienda in situ y reduce algunos de los gastos generales de funcionamiento de la (FGD).

Cal.- Existen tres procedimientos de desmenuzar la cal, según que el tipo de disgregador sea de $\begin{cases} \textit{retención} \\ \textit{pasta} \\ \textit{molino de bolas} \end{cases}$

El *disgregador de retención* es el más simple, pero produce cal desmenuzada de peor calidad

El *disgregador de pasta* produce una cal de alta calidad; es el sistema más complejo y la separación de gránulos puede presentar problemas

El *disgregador de molino de bolas* produce una cal de calidad intermedia, pero no requiere separar los gránulos de la cal disgregada

En la Fig XXXV.9 se representa un sistema de preparación de lechada, compuesto por:

- *Un tanque para granos de cal*
- *Un alimentador gravimétrico sobre cinta*
- *Un disgregador*
- *Un sistema de dilución*
- *Un tanque de almacenamiento de cal disgregada*

En el tanque de cal se mantiene normalmente una suspensión que contiene de $20 \div 25\%$ de sólidos en suspensión.

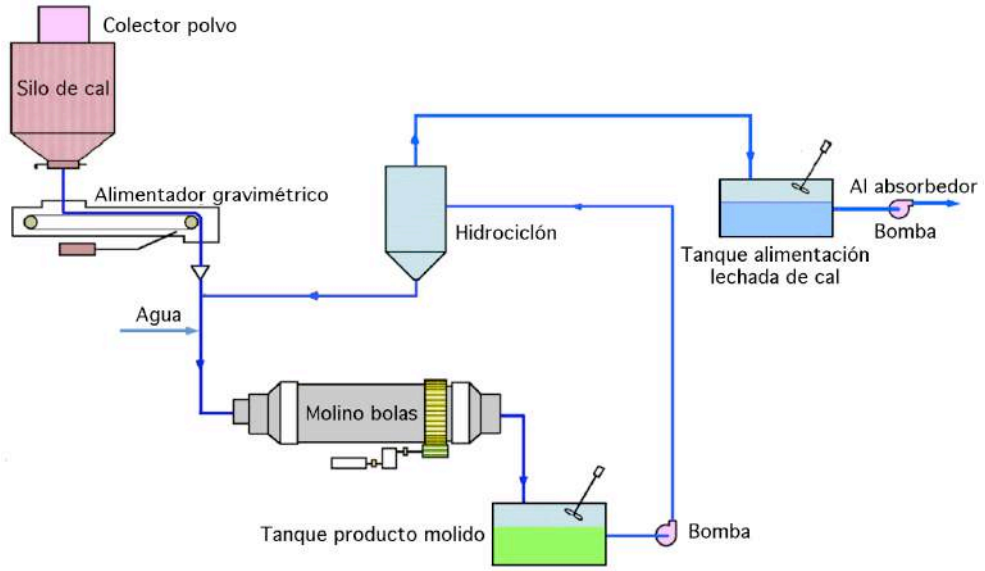


Fig XXXV.9.- Sistema de preparación del reactivo cal

b) SECADO Y COLOCACIÓN DE LA LECHADA.- El método más común utilizado en USA se compone de dos deshidrataciones (primaria y secundaria), y de un vertido posterior como relleno.

Deshidratación primaria.- Se lleva a cabo por medio de $\begin{cases} espesadores \\ hidrociclones \end{cases}$

El *espesador* concentra lechadas con partículas pequeñas, 5 micras de diámetro, a partir de unas concentraciones con $20 \div 30\%$ de partículas suspendidas, Fig XXXV.10; se utiliza en sistemas que emplean cal/caliza con oxidación natural produciendo unos cristales finos.

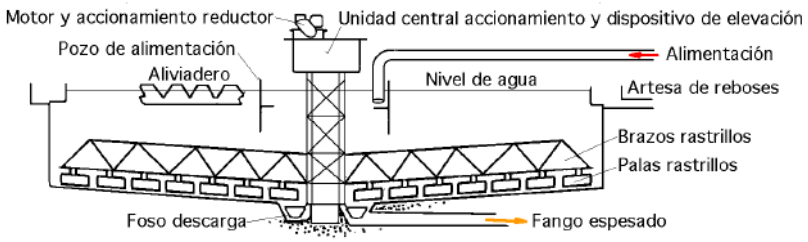


Fig XXXV.10.- Sistrema espesador de deshidratación primaria en el efluente de un depurador FGD

Los *hidrociclones* para la deshidratación primaria se pueden emplear si la lechada contiene partículas mayores de 15 micras; son equipos más pequeños y simples que los espesadores, y se prefieren siempre que la distribución de partículas sea adecuada. Los cristales de yeso, producidos por los sistemas que usan cal/caliza con oxidación forzada, son adecuados para los hidrociclones.

Deshidratación secundaria de los subproductos de FGD.- Se lleva a cabo utilizando una serie de procedimientos, como: $\begin{cases} \text{- } Filtros\ de\ vacío\ con \begin{cases} tambor\ giratorio \\ cinta \end{cases} \\ \text{- } Centrifugadoras\ con \begin{cases} cuba\ sólida\ móvil \\ cesta\ vertical \end{cases} \end{cases}$

La aplicación más común es la de filtros de vacío con tambor giratorio, que se extiende al 80% de las instalaciones.

Las lechadas que contienen *sulfito* requieren un tratamiento adicional cuando se utiliza el vertido como relleno; la fijación de la lechada se utiliza para incrementar su resistencia a la compresión; la lechada sulfítica se mezcla con $\begin{cases} \text{- ceniza volante en polvo} \\ \text{- cal} \end{cases}$ para obtener un material adecuado para relleno; si éste se hace con un vertido de yeso no se precisa tratamiento especial después de la deshidratación.

Diagramas de flujo y balance de masa del proceso global.- Todos los depuradores húmedos de desulfuración de humos (FGD), Fig XXXV.11, que operan con cal/caliza necesitan siempre agua fresca, para lavar el eliminador de vahos, que se:

- Combina con agua reciclada procedente del clarificador, espesador o filtro de vacío, para obtener el caudal total del agua de lavado

- Usa también para $\begin{cases} \text{el sellado de las bombas} \\ \text{la preparación del reactivo} \\ \text{lavar la torta del filtro} \end{cases}$

Las pérdidas de agua del sistema cubren: $\begin{cases} \text{las pérdidas por evaporación} \\ \text{la humedad en los sólidos residuales de desecho} \\ \text{el agua de cristalización} \\ \text{en algunos casos, una purga controlada de agua} \end{cases}$

En el ejemplo que se plantea en la Fig XXXV.11, transformación de caliza en yeso, el sistema de preparación de reactivo incluye un bucle de molino, en circuito cerrado, que produce caliza molida hasta un 95% de finura de 325 mesh (44 micras) o menos; la lechada formada con este material molido contiene un 30% en peso de materiales sólidos en suspensión.

El agua utilizada en el sistema de molienda se recicla a partir del sistema de deshidratación de la lechada gastada. La lechada de alimentación (1) se bombea hacia el tanque reactor absorbedor, a un régimen controlado, para que el pH de la lechada en el tanque se mantenga en 5,5.

El aire se inyecta en el tanque reactor, y se distribuye convenientemente por medio de rociadores situados en el fondo; el oxígeno reacciona con cualquier sulfito presente para formar yeso (sulfato de calcio hidratado).

La lechada se bombea desde el tanque reactor hacia los colectores nebulizadores (2), se reintroduce de nuevo en el reactor, se atomiza en contracorriente dentro del flujo de humos ascendente, donde absorbe el SO_2 y cae hacia la bandeja de placa perforada, en donde absorbe el SO_2 que lleva la espuma creada por la interacción de los humos y la lechada; a continuación se purga hacia la par-

te inferior del tanque reactor. Una pequeña fracción de la lechada que se está bombeando hacia las toberas nebulizadoras, se deriva hacia el sistema deshidratador. La lechada gastada contiene un 15%, en peso, de materiales sólidos en suspensión.

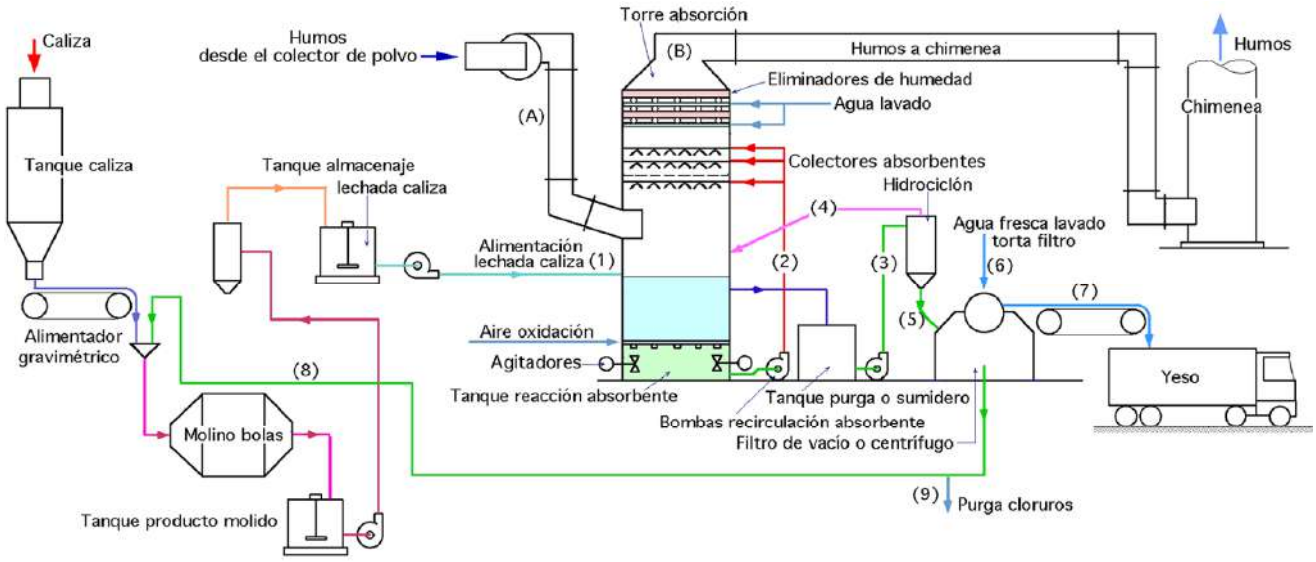


Fig XXXV.11.- Diagrama de flujos del sistema depurador húmedo FGD basado en caliza, utilizando oxidación forzada (En la Tabla XXXV.1 se hace un balance de materia)

Tabla XXXV.1.- Balance de masa para depurador con caliza y oxidación forzada, Fig XXXV.11

Caldera de 180 MW que quema carbón con 3,2% S. Estequiometría caliza = 1,03.

$\frac{Flujo\ lechada}{Flujo\ humos}$ *= 130 gal / 1000 ACF. Eficiencia* SO_2 *= 93%*

LADO HUMOS	*ENTRADA (A)*	*SALIDA (B)*
Flujo ACFM	*626.724*	*500.000*
Masa total lb / h	*1.905.400*	*1.982.091*
Masa H_2O lb / h	*76.466*	*157.700*
Masa SO_2 lb / h	*8.565*	*600*
Masa HCl lb / h	*344*	*0*
Presión estática in.wg	*6*	*1*
Temperatura °F	*330*	*123*

LADO DE LIQUIDO	*Alimentación lechada (1)*	*Recirculación (2)*	*A hidrociclón (3)*	*Rebose hidro ciclón (4)*	*Fango hidro ciclón (5)*	*Agua lavado filtro (6)*	*Torta de filtro (7)*	*Agua reci-clada (8)*	*Purga cloruro (9)*
Flujo GPM	*59*	*65.260*	*319*	*236*	*83*	*26*	*22*	*51*	*36*
Flujo (lb / h)	*38.819*	*37.275.000*	*180.196*	*125.136*	*55.060*	*13.215*	*24.471*	*25.732*	*18.072*
Sól. suspend. lb / h	*13.586*	*5.607.000*	*27.029*	*5.005*	*22.024*	*0*	*22.024*	*0*	*0*
Sól. suspendidos %	*35*	*15*	*15*	*4*	*40*	*0*	*90*	*0*	*0*
Conc. cloruro ppm	*25.000*	*25.000*	*25.000*	*25.000*	*25.000*	*50*	*100*	*18.514*	*18.514*
pH	*7,8*	*5,7*	*5,7*	*5,7*	*5,7*	*7*	*7*	*5,7*	*5,7*
Temperatura °F	*100*	*123*	*123*	*123*	*123*	*70*	*70*	*70*	*70*

Para concentrar la lechada se utiliza un hidrociclón; el flujo de fondo del hidrociclón (concentrado con un 25% de sólidos en suspensión), se dirige hacia un filtro de vacío en el que los sólidos filtrados se lavan con agua fresca y se concentran para formar una torta que contiene un 10% de humedad y que se envía por camión, a un fabricante de paneles de fibra; el flujo superior de rebose, que contiene un 4% de sólidos en suspensión, se retorna al absorbedor.

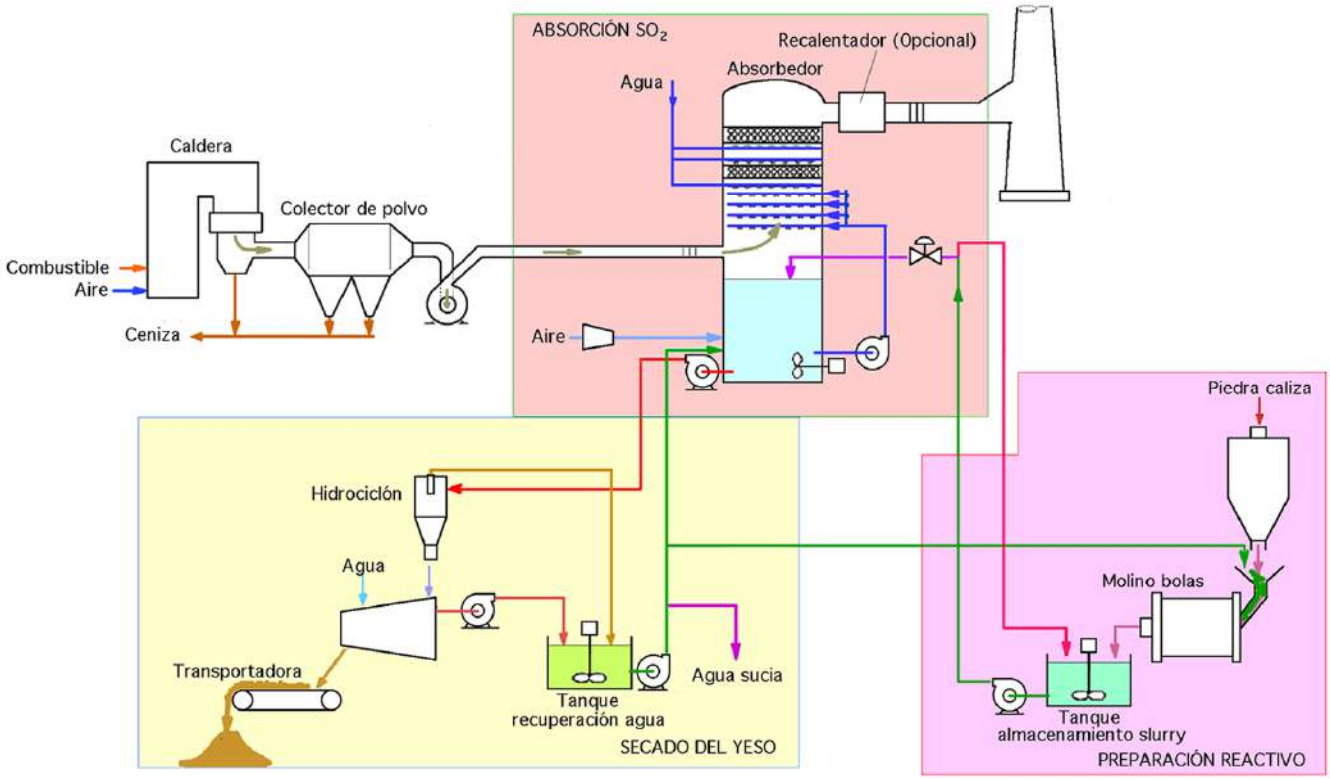


Fig XXXV.12a.- Proceso caliza -Yeso

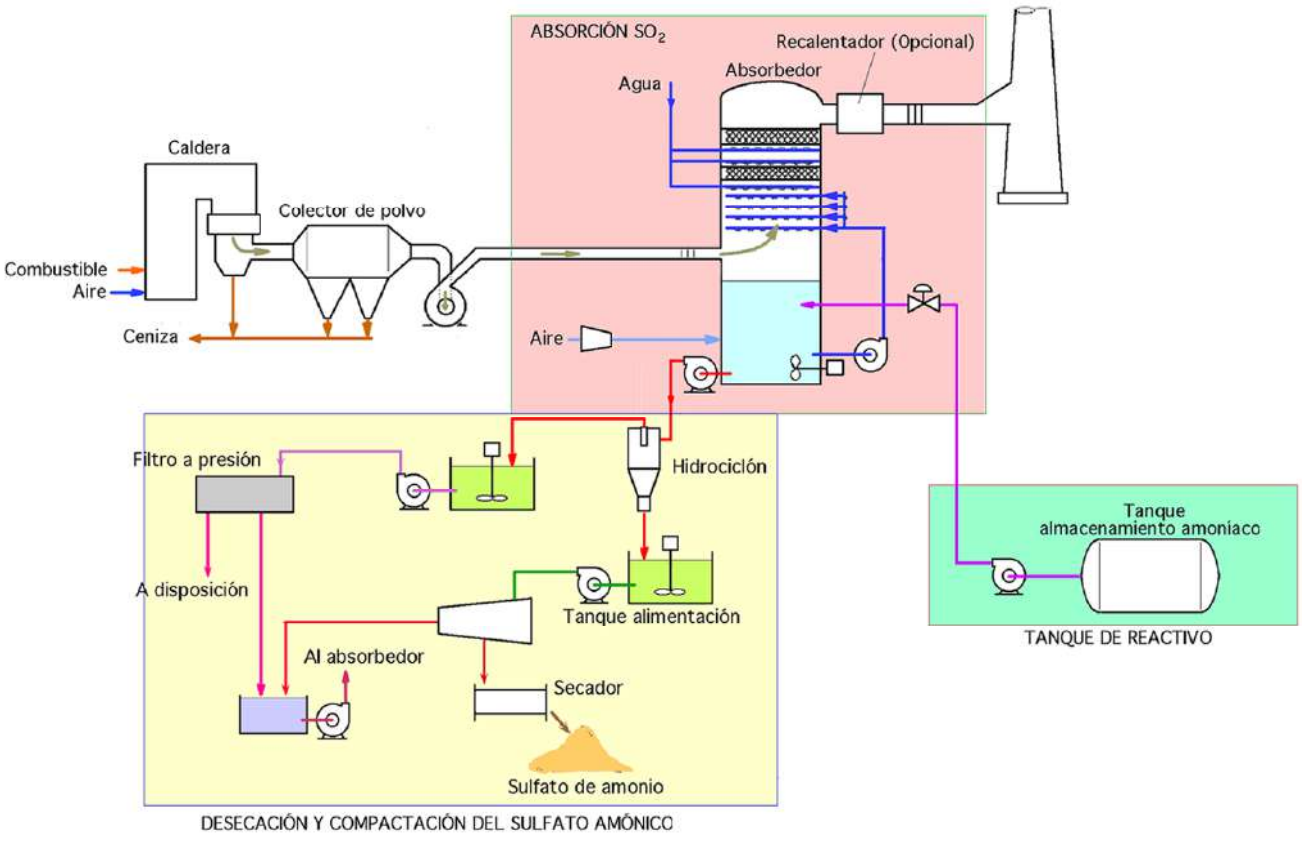


Fig XXXV.12b.- Proceso sulfato amónico

En la Tabla XXXV.2 se presentan las necesidades de potencia para un depurador con caliza y oxidación forzada, en el proceso transformador de caliza en yeso. La Fig XXXV.13 presenta un diagrama de flujos para un proceso de desulfuración de humos (FGD) utilizando la cal producida a partir de una caliza dolomítica; esta cal contiene un 5% de óxido de magnesio (MgO), 90% de óxido de calcio CaO y 5% de inertes.

Tabla XXXV.2.- Requisitos de potencia para depurador con caliza y oxidación forzada
Caldera de 180 MW que quema carbón con 3,2% S. Poder calorífico del carbón = 12767 Btu / lb
$\frac{Flujo\ lechada}{Flujo\ humos}$ *= 130 gal / 1000 ACF. ; Caída de presión = 5" wg ; Potencia parásita = 2549 kW / 180 MW = 1,42%*

		Potencia media (kW)	% potencia
SISTEMA ABSORBEDOR	Soplador aire oxidación	375	
	Bomba recirculación absorbedor n° 1	312	
	Bomba recirculación absorbedor n° 2	367	
	Bomba recirculación absorbedor n° 3	380	
	Agitadores tanque recirculación absorbedor	60	
	Bomba agua lavador eliminador humedad	19	
	Bombas y agitadores diversos	24	
	Subtotal	1537	60,3
AREA DESHIDRATACIÓN	Bomba vacío para filtro	55	
	Calentador tanque agua lavado filtro	16	
	Bomba recuperadora agua	14	
	Bomba rebose hidrociclón	15	
	Agitador tanque alimentador filtro	7	
	Bomba rebose espesador	6	
	Bombas y agitadores diversos	13	
	Subtotal	126	4,9
PREPARACIÓN REACTIVO	Accionamiento molino bolas	220	
	Bomba tanque producto molino	5	
	Agitador tanque alimentador caliza	25	
	Bombas y agitadores diversos	6	
	Subtotal	256	10
OTROS SISTEMAS	Aire general - instrumentación	50	2
	Potencia diferencial ventilador tiro inducido	580	22,8
	Subtotal	630	
	TOTAL	2549	100

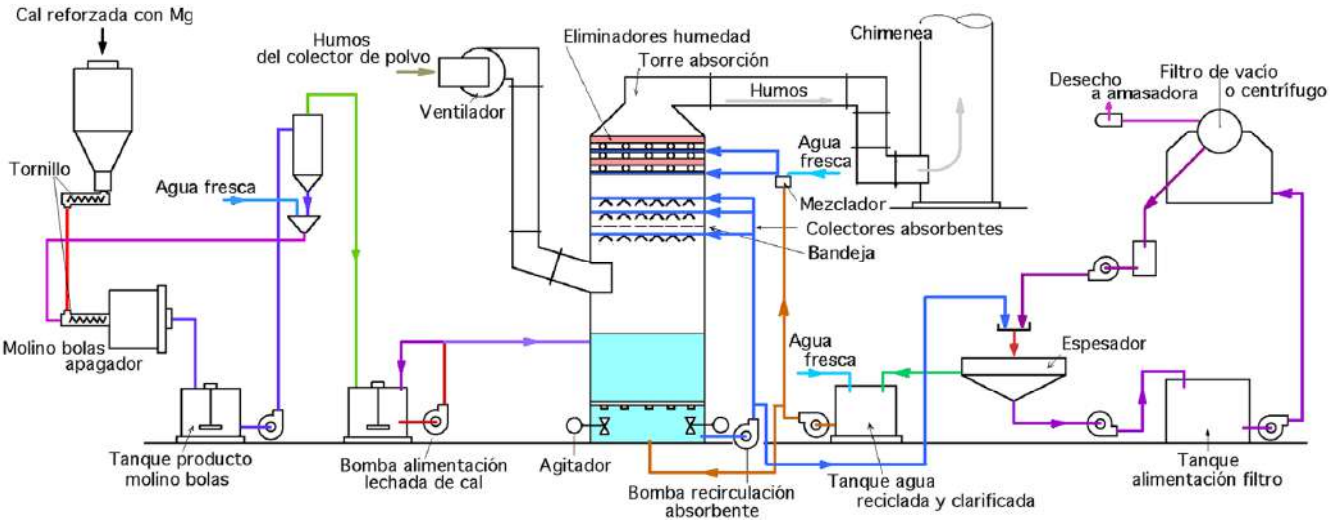


Fig XXXV.13.- Diagrama de flujo del sistema húmedo FGD con cal

En el proceso, el MgO se convierte en $MgSO_3$; debido a la alta reactividad del sulfito (unos 10 gramos/litro), éste actúa como un reforzador para incrementar la capacidad de la lechada frente al SO_2.

La reacción global es:

$$Ca(OH)_2\,(s) + SO_2\ (g) \quad \Rightarrow \quad CaSO_3 \times \tfrac{1}{2}\,H_2O\,(s) + \tfrac{1}{2}\,H_2O\,(l)$$

y se utiliza un sistema de molino en bucle cerrado para producir cal apagada desmenuzada:

$$CaO + H_2O \quad \Rightarrow \quad Ca(OH)_2 + calor$$
$$MgO + H_2O \quad \Rightarrow \quad Mg(OH)_2$$

Las torres absorbedoras utilizadas en el proceso con cal, son menores que las correspondientes al proceso con caliza, porque la relación $\frac{Flujo\ lechada}{Flujo\ humos}$ requerida para un mismo nivel de absorción de SO_2, es sólo un 20% de la $\frac{Flujo\ lechada}{Flujo\ humos}$ que precisan las unidades que operan con caliza.

La distribución de los tamaños de partículas en la lechada gastada, es mucho menor que la correspondiente a la lechada del proceso de caliza con oxidación forzada descrito.

Un hidrociclón sería incapaz de alcanzar una concentración adecuada por lo que se utiliza un espesador, Fig XXXV.10, que comparado con el hidrociclón, tiene la ventaja de producir un flujo de agua que se puede reciclar hacia el proceso y usar para el lavado de los eliminadores de vahos. Sin embargo, el espacio para un espesador es mucho mayor que el requerido por un hidrociclón.

El flujo inferior del espesador se dirige hacia un filtro de vacío, en el que la torta filtrada sin lavar tiene de 45÷55% de sólidos. Posteriormente, esta torta se mezcla con cal y con ceniza volante en polvo para formar un agregado susceptible de un vertido como relleno.

XXXV.6.- QUÍMICA DEL DEPURADOR HÚMEDO

La absorción de SO_2 en un depurador húmedo y su reacción con materiales alcalinotérreos, como la caliza, constituye una reacción *ácido-base* elemental. No obstante, los procesos químicos que intervienen en el proceso son mucho más complejos.

- El SO_2 es un gas relativamente insoluble en el agua

- El carbonato de calcio ($CaCO_3$) tiene una baja solubilidad en el agua

- Los productos principales de la reacción son sulfito de calcio semihidratado ($CaSO_3\,\frac{1}{2}\,H_2O$) y sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4\ 2\,H_2O$) o yeso

- Estas dos sales tienen bajas solubilidades

En un sistema con caliza de oxidación inhibida se pueden utilizar las siguientes reacciones, que se producen con un pH < 7, para describir el proceso utilizando los productos químicos indicados en la Tabla XXXV.4:

- *Zona de contacto gas-líquido:*
  - *Disolución* SO_2 *gaseoso:* $SO_2\ (g) \Leftrightarrow SO_2\ (aq)$
  - *Hidrólisis* SO_2 *:* $SO_2\ (aq) + H_2O \Leftrightarrow HSO_{3^-} + H^+$
  - *Disolución caliza:* $CaCO_3\ (s) + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + HCO_{3^-}$
  - *Neutralización ácido-base:* $HCO_{3^-} + H^+ \Leftrightarrow CO_2\ (aq) + H_2O$
  - *Desprendimiento* CO_2 *:* $CO_2\ (aq) \Leftrightarrow CO_2\ (g)$
  - *Disolución sulfito Ca:* $CaCO_{3^-}\ \frac{1}{2}\ H_2O + H^+ \Leftrightarrow HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\ H_2O$

- *Tanque reactor:*
  - *Disolución caliza:* $CaCO_3\ (s) + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + HCO_{3^-}$
  - *Neutralización ácido-base:* $HCO_{3^-} + H^+ \Leftrightarrow CO_2\ (aq) + H_2O$
  - *Desprendimiento* CO_2 *:* $CO_2\ (aq) \Leftrightarrow CO_2\ (g)$
  - *Precipitación sulfito:* $Ca^{++} + HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\ H_2O \Leftrightarrow CaCO_{3^-}\ \frac{1}{2}\ H_2O + H^+$

La disolución SO_2 gaseoso que expresa la transferencia de masa de SO_2, desde la fase gaseosa hasta la fase líquida se representa por: $SO_2\ (g) \Leftrightarrow SO_2\ (aq)$

La transferencia de masa se expresa en la forma: $\frac{d\,(G\,y)}{dV} = k_g\,a\,(y - y^*)$

El número de unidades de transferencia de fase gas es: $N_g = \int \frac{dy}{y - y^*} = \int \frac{k_g\,a}{G}\ dV$

en las que:
- G *es el flujo molar de humos, mol/s*
- y *es la fracción molar de* SO_2 *en humos*
- y^* *es la concentración del* SO_2 *en equilibrio en la interfaz gas-líquido*
- k_g *es el coeficiente de transferencia de masa película gas,* $mol/m^2 s$
- a *es el área superficial de la interfase,* m^2/m^3
- V *es el volumen del sistema gas-líquido*

Aunque k_g se puede estimar aproximadamente, el área a de la interfase no.

El valor de la transferencia de masa (fase gas) se determina experimentalmente, lo que implica una operación del depurador en unas condiciones tales que $y^* \rightarrow 0$, por lo que la ecuación anterior se puede integrar, quedando en la forma:

$$N_g = -\ln (1 - E) = \frac{k_g\,a\,V}{G}$$

siendo E la eficiencia global fraccional de SO_2

El número de unidades de transferencia fase gas N_g está determinado por factores, que incluyen:

- *El efecto de las paredes*
- *El tiempo de residencia en la fase* { *gaseosa (altura de la zona nebulizadora)* / *líquida* }
- *La distribución* { *espacial y del tamaño de las gotas* / *del flujo de humos* }
- *La tasa de atomización de la lechada*

En un depurador húmedo con caliza, las reacciones limitadoras de la tasa, en la zona de contacto gas-líquido, son las reacciones:

Disolución caliza: $CaCO_3\,(s) + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + HCO_{3^-}$

Disolución sulfito Ca: $CaCO_3\,\frac{1}{2}\,H_2O + H^+ \Leftrightarrow HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\,H_2O$

La tasa de reacción para la disolución de la caliza se puede expresar en la forma:

$$\frac{d[CaCO_3\,]}{dt} = k_c\,([H^+\,] - [H^+\,]_{eq}\,)\,S_{pc}\,[CaCO_3\,]$$

en la que:

- $[CaCO_3\,]$ *es la concentración de carbonato cálcico en la lechada, mol/litro*
- $[H^+\,]$ *es la concentración de iones hidrógeno, mol/litro*
- $[H^+\,]_{eq}$ *es el equilibrio* $[H^+\,]$ *en superficie caliza, mol/litro*
- S_{pc} *es el área de la superficie de caliza en la lechada*

La Fig XXXV.14 presenta unas curvas de tasas de disolución de caliza, para diversos valores del pH y presiones parciales de CO_2. La *tasa de disolución de sulfito de Ca* se puede expresar en forma similar a la anterior; el sulfito de Ca se disuelve sólo si la concentración H* excede a su valor de equilibrio en la zona de contacto gas-líquido.

El pH de equilibrio para el sulfito de Ca es 6,3 con una presión parcial de CO_2 de 0,12 atm (12 kPa).

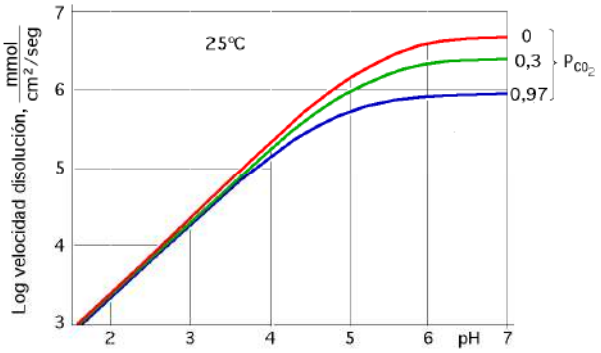


Fig XXXV.14.- Relación entre las tasas de disolución de caliza del pH y la presión parcial de CO_2

Para que la reacción disolución sulfito de Ca:

$$\frac{1}{2}\, H_2O\, CaCO_3 \text{-} + H^+ \;\Leftrightarrow\; HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\, H_2O$$

se procese hacia el lado derecho, el pH en la zona de contacto *gas-líquido* debe ser más bajo que el pH de equilibrio.

Si el pH > 6,3, esta reacción se procesaría hacia el lado izquierdo, lo que no es deseable ya que se formarían incrustaciones, por precipitación del sulfito.

Para completar el método de desulfuración, el tanque reactor permite las reacciones:

Disolución caliza: $CaCO_3\ (s) + H^+ \;\Leftrightarrow\; Ca^{++} + HCO_{3^-}$
Neutralización ácido-base: $HCO_{3^-} + H^+ \;\Leftrightarrow\; CO_2\ (aq) + H_2O$
Desprendimiento CO_2*:* $CO_2\ (aq) \;\Leftrightarrow\; CO_2\ (g)$
Precipitación sulfito: $Ca^{++} + HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\, H_2O \;\Leftrightarrow\; CaCO_3\ \frac{1}{2}\, H_2O + H^+$

En un depurador húmedo con caliza, esta última se añade directamente al tanque reactor.

El pH de la lechada que retorna desde la zona de contacto *gas-líquido* hacia el tanque reactor, puede ser bajo, del orden de 3,5; el pH en el tanque reactor está normalmente entre 5,2 ÷ 6,2.

La reacción global en el tanque reactor es:

$$CaCO_3\ (s) + H^+ + HSO_{3^-} + \frac{1}{2}\, H_2O \;\Rightarrow\; CaSO_3\ \frac{1}{2}\, H_2O\ (s) + CO_2\ (g)$$

En la zona de contacto *gas-líquido* del depurador, se produce alguna oxidación de sulfito a sulfato:

$$HSO_3 + \frac{1}{2}\, O_2 \;\Rightarrow\; SO_{4^=} + H^+$$

proceso de oxidación natural, distinto de la oxidación forzada, en la que el aire se rocía a través de la lechada.

La cuantificación de la oxidación natural es del orden del 15 ÷ 30%, aunque puede alcanzar niveles del 50% o más. El sulfato se combina con el calcio disuelto y el agua, para formar yeso (sulfato de calcio dihidratado), según la reacción:

$$Ca^{++} + SO_{4^=} + 2\, H_2O \;\Leftrightarrow\; CaSO_4\ 2H_2O$$

La tasa de cristalización del yeso se expresa por:

$$\frac{d\,[CaSO_4\ 2H_2O]}{dt} = k\,(R - 1)\, Sp_g\,[CaSO_4\ 2H_2O]$$

$$\text{en la que:}\begin{cases} A_{Ca^{++}} \text{ es la actividad del ión } Ca{+}{+} \\ A_{SO_{4^{=}}} \text{ es la actividad del ión } SO_{4^{=}} \\ \text{Nivel de saturación: } R = \dfrac{A_{Ca^{++}}\ A_{SO_{4^{=}}}}{K_{sp}} \quad ; \quad si \begin{cases} R > 1, \text{ la solución está sobresaturada en yeso} \\ R < 1, \text{ la solución está subsaturada en yeso} \end{cases} \\ K_{sp} \text{ es la solubilidad del yeso} \\ Sp_g \text{ es el área de la superficie específica del yeso} \end{cases}$$

En los sistemas de depuradores con cal/caliza, el tanque reactor se dimensiona para proporcionar el tiempo suficiente de forma que el yeso disuelto cristalice y precipite; el tanque se diseña para un tiempo de residencia de $6 \div 10$ minutos, según sea la tasa de recirculación. La formación de incrustaciones de yeso puede representar un problema en los depuradores húmedos que usan cal/caliza y que operan en régimen de oxidación natural, si no están preparados para el fenómeno de coprecipitación.

El producto que se forma por la reacción en estos depuradores húmedos, es: $(CaSO_3 \frac{1}{2} H_2O)$

La precipitación tiene lugar cuando el ión sulfato $SO_{4^{=}}$ se sustituye en la red cristalográfica correspondiente a los cristales de sulfito de Ca por el ión sulfito $SO_{3^{=}}$ que tiene el mismo efecto que si el sulfato se eliminase de la solución y, por tanto, se redujera la sobresaturación de yeso.

El modelo de reacción que tiene lugar en los depuradores húmedos que utilizan cal, es similar al caso de utilizar caliza, existiendo dos diferencias principales:

a) El hidróxido de Ca es mucho más soluble que la caliza (carbonato), 1 g/litro a 77°F (25°C)

b) El hidróxido $Ca(OH)_2$ tiene un área de superficie específica mucho mayor

Comparación entre algunos parámetros de cal y de caliza:

- La caliza molida tiene un área de superficie específica de $0{,}2 \div 0{,}8\ m^2/g$

- La cal apagada (desmenuzada) tiene un área de superficie específica de $5 \div 15\ m^2/g$

- El pH de equilibrio del hidróxido $Ca(OH)_2$ a 77°F (25°C) es 12,4

- El pH de equilibrio para el carbonato $CaCO_3$ es 7,8

En muchos aspectos se puede decir que la cal se comporta como una caliza altamente reactiva; las reacciones inherentes a la cal, son: $\begin{cases} Ca(OH)_2\,(s) + H^+ \Leftrightarrow CaOH^+ + H_2O \\ CaOH^+ + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + H_2O \end{cases}$

Características que refuerzan los aditivos.- El régimen permanente de concentración de iones hidrógeno de la lechada, en la zona de contacto *gas-líquido*, se determina mediante el balance entre la tasa de generación de H^+ por la reacción:

$$Hidrólisis\ SO_2:\ SO_2(aq) + H_2O \Leftrightarrow HSO_{3^-} + H^+$$

y el consumo de H^+ por las reacciones:
$$\begin{cases} Disolución\ caliza:\ CaCO_3(s) + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + HCO_{3^-} \\ Neutralización\ ácido\text{-}base:\ HCO_{3^-} + H^+ \Leftrightarrow CO_2(aq) + H_2O \\ Disolución\ sulfito\ Ca:\ CaCO_3\ \frac{1}{2}H_2O + H^+ \Leftrightarrow HSO_{3^-} + \frac{1}{2}H_2O \end{cases}$$

Cuando aumenta la concentración de iones hidrógeno, es decir, cuando se reduce el pH, la presión de equilibrio del vapor de SO_2 crece; este equilibrio se expresa mediante la ecuación:

$$y^* = \frac{C' \cdot 10^3 [H^+]}{k_1 (k_2 + [H^+])}$$

en la que:
$$\begin{cases} k_1\ es\ la\ constante\ de\ equilibrio\ de\ la\ reacción:\ SO_2(g) \Leftrightarrow SO_2(aq),\ mol/l\ atm \\ k_2\ es\ la\ constante\ de\ equilibrio\ de\ la\ reacción:\ CaCO_3(s) + H^+ \Leftrightarrow Ca^{++} + HCO_{3^-},\ mol/l \\ Para\ 122°F\ (50°C): \begin{cases} k_1 = 0{,}4643\ mol/l.atm. \\ k_2 = 7{,}162.10^{-3}\ mol/l. \end{cases} \\ C'\ es\ la\ concentración\ total\ del\ SO_2\ disuelto,\ m\ mol/l = [SO_2]_{aq} + [HSO_{3^-}] \\ [H^*]\ es\ la\ concentración\ iones\ hidrógeno\ en\ régimen\ permanente \\ y^*\ es\ la\ presión\ de\ vapor\ del\ SO_2\ en\ ppm\ (a\ la\ presión\ atmosférica) \end{cases}$$

Conforme aumenta la presión de vapor del SO_2, su tasa de absorción disminuye y se aproxima a cero, conforme $y^* \rightarrow y$, según la ecuación $\frac{d(Gy)}{dV} = k_g a (y - y^*)$

Si existe un medio regulador capaz de reducir la concentración de iones hidrógeno en la zona de contacto gas-líquido, la presión de vapor del SO_2 se puede controlar y la tasa de absorción del SO_2 maximizar; el regulador se añade a la solución electrolítica para evitar variaciones bruscas en la concentración de un ion; existen varios grupos de reguladores, utilizados en la desulfuración de gases (FGD) por vía húmeda, como:

a) ***Ácidos orgánicos blandos*** adecuados para:
$$\begin{cases} su\ utilización\ en\ los\ depuradores\ con\ caliza \\ controlar\ el\ pH \\ mejorar\ la\ eliminación\ global\ de\ SO_2 \end{cases}$$

Estos reguladores se describen mediante la reacción:

$$H^+ + A^- \Leftrightarrow AH$$

siendo AH el grupo ácido generalizado.

Cuando el pH cae en la zona de contacto gas-líquido, la reacción ($H^+ + A^- \Leftrightarrow AH$) se desarrolla hacia el lado derecho; en este sentido regula el ácido fórmico.

Como los reguladores son solubles en agua, la regulación del pH es casi instantánea, comparada con la de la disolución de cal o caliza.

La presión de vapor de SO_2 en la interfaz gas-líquido, es proporcional a la concentración de iones hidrógeno, por lo que el regulador minimiza la subida de presión de vapor del SO_2.

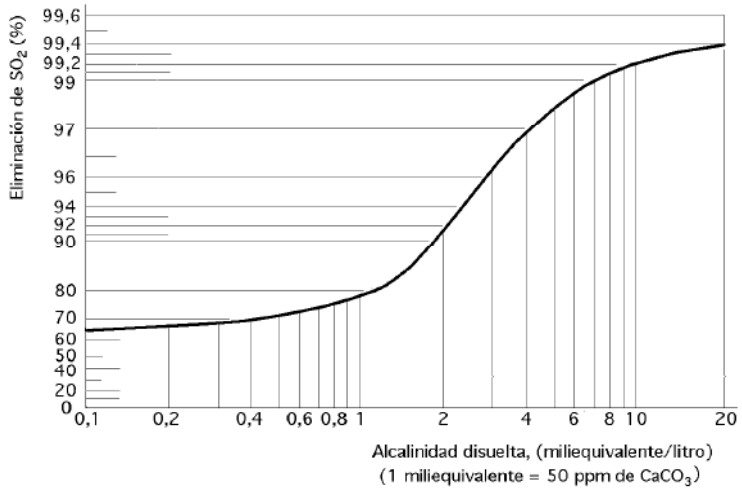
La concentración del regulador requerida para lograr una absorción dada está comprendida entre $(3 \div 30).10^{-3}$ mol / litro, y depende de la $\begin{cases} Concentración\ de\ SO_2 \\ Relación\ \frac{Flujo\ lechada}{Flujo\ humos} \end{cases}$

b) El ***óxido de magnesio***, que reacciona con el SO_2 para formar sulfito de magnesio (muy soluble), siendo el ión sulfito el reactivo que interviene en la interfaz *gas-líquido*, de acuerdo con la reacción:

$$SO_{3^-} + H^+ \Leftrightarrow HSO_{3^-}$$

También se puede añadir carbonato de sodio al sistema que utiliza cal/caliza, obteniéndose un rendimiento similar al del óxido de magnesio.

La concentración total de compuestos alcalinos disueltos en la lechada, como $CO_{3^=}$, HCO_{3^-} , $SO_{3^=}$ y OH^- , se denomina alcalinidad disuelta, que si es alta, el depurador puede llegar a una fase gaseosa de difusión controlada, Fig XXXV.15; en estas condiciones, la tasa de absorción de SO_2 depende sólo de las áreas de la superficie de $\begin{cases} las\ gotas\ atomizadas \\ la\ espuma\ de\ la\ bandeja \end{cases}$



Unidades de transferencia de fase gaseosa, $N_g = 5$; Relación resistencias de película líquida/gaseosa = 2,5
Entrada SO_2 = 3500 ppm ; Solubilidad efectiva SO_2 = 1,6 atm.litro/mol
Fig XXXV.15.- Influencia de la alcalinidad de disolución sobre la eliminación de SO_2

Aditivos para el control de incrustaciones.- Las incrustaciones son un problema en todos los depuradores que utilizan cal/caliza, que se debe a la precipitación del yeso o sulfato de Ca ($CaSO_4\ 2H_2O$) sobre las superficies, dentro de la zona de contacto gas-líquido.

El tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$ es un inhibidor de la oxidación que, cuando se añade a una lechada de caliza, reduce el nivel de la oxidación natural; la efectividad del tiosulfato es proporcional:

- *Al producto de su concentración molar*
- *A la concentración de iones Ca*
- *A los moles absorbidos de SO_2*

Una alternativa económica, a la utilización del tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$, consiste en añadir S coloidal a la lechada de cal/caliza.

El azufre reacciona con el bisulfito en disolución:

$$S\,(s) + HSO_{3^-} \Leftrightarrow S_2O_{3^-} + H^+$$

La concentración de S varía entre $0{,}004 \div 0{,}006$ mol / l.

Medida del pH.- La medida del pH es importante en el control de alimentación de *lechada fresca* de reactivo en los sistemas (FGD), en campos de ablandamiento de aguas, neutralización de ácidos y otros procesos auxiliares; en el control de estos sistemas (FGD), un flujo parcial sangrado desde el circuito de recirculación de la lechada, se pasa por uno o dos sensores de pH, combinando las señales de salida con señales de:

- *La caldera*
- *El nivel de SO_2*
- *El caudal y densidad del reactivo fresco para el módulo absorbedor del sistema (FGD)*

Un incremento del pH reduce el caudal de alimentación de reactivo fresco y una disminución del pH aumenta el flujo de dicho reactivo.

El pH se mide con electrodos y un voltímetro. Los electrodos son dispositivos cuyo voltaje cambia con el pH; en el conjunto de electrodos, uno es el electrodo de medida que reacciona frente al pH de la solución, mientras que el otro es un electrodo de referencia.

$$\textit{La salida teórica del electrodo de medida varía} \begin{cases} \textit{desde + 414 mV para pH = 0} \\ \textit{hasta - 414 mV para pH = 14} \end{cases}$$

La salida real es sensible a la concentración de la solución de referencia a la temperatura de 77ºF (25ºC).

El electrodo de referencia se compone de una solución salina de cloruro potásico KCl, que lleva cloruro de plata (AgCl) disuelto en la solución; dentro del electrolito se coloca un electrodo Ag/AgCl.

El potencial de referencia es función de las concentraciones de KCl y AgCl, de forma que un

electrolito 1 molar de KCl, produce una una diferencia de voltaje con respecto al teórico, igual a -8 mV y, si el electrolito es una solución 3,3 molar de KCl, la diferencia pasa a -45 mV.

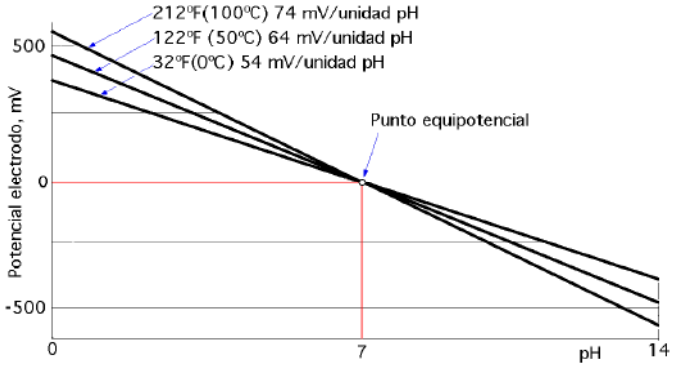


Fig XXXV.16.- Respuesta del electrodo en función de la temperatura

El sensor de pH viene también afectado por la temperatura; la pendiente (mV por unidad de pH) cambia a razón de 1 mV/ 5ºC, Fig XXXV.16.

El electrodo utilizado para la medición de pH, dentro de un proceso (FGD) húmedo, está sometido a ensuciamiento y envejecimiento, extremos que se presentan por la naturaleza abrasiva de la lechada, que puede provocar atasco en la zona de contacto entre la solución de KCl y la solución que se quiere medir.

El pH-metro es un voltímetro que: { *Mide el potencial del electrodo*; *Convierte el potencial a una temperatura dada en términos de pH*; *Corrige el comportamiento real* }

XXXV.7.- ELIMINACION DEL SO_2 DE GASES DE COMBUSTION: DEPURACIÓN SECA

La eliminación seca de SO_2 hace referencia a los sistemas en los que el producto de reacción entre los SO_2 y el reactivo en un sólido, existiendo tres métodos para llevarlo a cabo:

a) Inyectando un sorbente seco dentro de la corriente de gases donde se absorberá SO_2. El adsorbente agotado y las cenizas se recogen en una posterior etapa de eliminación de partículas mediante precipitadores electrostáticos o filtros de sacos; el adsorbente se descarga después de su uso; este tipo de proceso se denomina de inyección seca de sorbente

b) Atomizando disoluciones o suspensiones de reactivo en el flujo de gases; las gotas se secan con el calor de los gases y se recogen con las cenizas de igual manera que en el caso anterior; este proceso se conoce como "spray seco"

c) Adsorbiendo SO_2 en un lecho de reactivo

Las ventajas de los sistemas secos de eliminación de SO_2 sobre los sistemas húmedos son:

- *El manejo de productos secos*
- *Menores costes de capital*
- *Menores necesidades de agua y energía*
- *Un diseño más sencillo*
- *Una reducción del mantenimiento*

La menor necesidad de agua y energía da como resultado dos factores:

- *A menudo no se requiere recalentamiento de los gases*
- *Recirculación de pequeños volúmenes de slurry (spray seco)*

Los sistemas de eliminación seca no regenerativos tienen una limitación importante; el sistema es económico sólo para concentraciones bajas de SO_2 en los gases de chimenea, lo que es debido a que los métodos secos utilizan sorbentes caros (carbonato de sodio, cal o bicarbonato sódico). La eliminación por vía húmeda de SO_2 utiliza productos como la caliza o dolomía, que son más baratos.

Proceso de inyección seca.- El SO_2 reacciona con el sorbente en el flujo de gases, siendo los productos resultantes recogidos con las cenizas volantes. Se han realizado estudios de eliminación de SO_2 mediante inyección, dentro de la corriente gaseosa, de óxido de calcio, hidróxido de calcio y bicarbonato sódico, siendo este último el más efectivo.

Proceso de absorción-secado por atomización.- Se basa en la puesta en contacto de los gases con una solución o suspensión de reactivos de absorción; el proceso consta de 5 etapas:

- *Preparación del reactivo*
- *Atomización*
- *Contacto gota-gas*
- *Evaporación, absorción de SO_2*
- *Eliminación del producto residual*

El uso de cal como reactivo se da predominantemente en este tipo de procesos, aunque también se utiliza ceniza de Na y MgO; la elección del reactivo es una decisión económica basada en la comparación de los costes, siendo los dos parámetros más importantes a considerar en la selección de la cal el % de CaO y la reactividad, mientras que en la ceniza sódica es el % de Na_2CO_3 y de insolubles.

La utilización de la atomización rotativa para la alimentación del slurry es una alternativa dominante frente a la atomización mediante dispositivos de spray; esta elección está fundamentada en la larga experiencia industrial acumulada y en la capacidad de predecir el tamaño de las gotas producidas por los atomizadores rotativos.

El método normal de trabajo de este tipo de sistemas es con recirculación de los productos sólidos, obteniéndose así una mayor utilización de la alcalinidad del reactivo y preveyendo la formación de costras en el seno del reactor.

Los parámetros de diseño como $\begin{cases} \text{- } la\ caída\ total\ de\ presión\ del\ sistema \\ \text{- } el\ consumo\ de\ potencia\ del\ sistema \end{cases}$, se deben considerar cuando se decide entre el uso de filtros de sacos o de precipitadores. La caída de presión adicional del sistema, causada por la instalación del filtro de sacos, se puede compensar con la utilización de un mejor reactivo para el filtro de sacos y un mayor consumo de potencia para el precipitador.

Otros parámetros de diseño y funcionamiento son la $\begin{cases} \text{- } temperatura\ de\ los\ gases\ a\ la\ salida\ del\ hogar \\ \text{- } proximidad\ a\ la\ temperatura\ de\ saturación \end{cases}$

La depuración por vía seca es la alternativa a la depuración por vía húmeda, para el control del SO_2 de las calderas de plantas termoeléctricas convencionales; se puede aplicar a instalaciones pequeñas y en el control combinado de HCl y SO_2, en el caso de unidades transformadoras de basura en energía y en unidades que queman combustibles con bajos contenidos en S.

El módulo representado en la Fig XXXV.17 es un sistema único para la dispersión de los gases de B&W PGG SDA en grandes unidades; con el atomizador rotatorio, se asegura una distribución uniforme de la mezcla y prevé el contacto íntimo de los gases para optimizar la eficacia y la sequedad de la absorción en la cámara de pulverización; los gases entran en la zona seca del pulverizador según dos ubicaciones: el atomizador rotativo del gas por arriba y el dispersor central del gas por abajo. Instalaciones más pequeñas, con menor flujo de gases requieren solamente de un dispersor del gas por arriba.

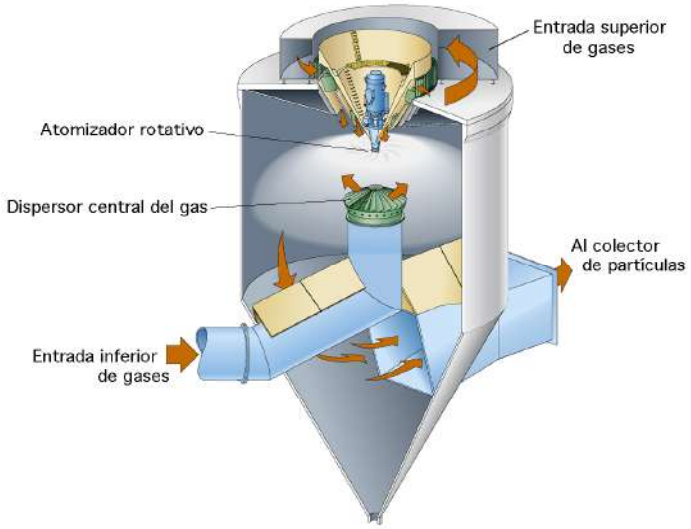


Fig XXXV.17- Configuración del módulo del reactor de flujo vertical de un depurador por vía seca (FGD) Eficiencia (97%). (Todos los combustibles sólidos y residuos sólidos municipales)

Las principales ventajas de la depuración por vía seca, en comparación con la vía húmeda, son: $\begin{cases} \text{- } \textit{Materiales de construcción más baratos} \\ \text{- } \textit{Productos residuales secos} \\ \text{- } \textit{Aplicación a unidades menores} \\ \text{- } \textit{Simplicidad operativa} \end{cases}$

La depuración en seco implica la aspersión de un reactivo alcalino para absorber el SO_2 en el flujo de humos calientes, como $\begin{cases} \textit{lechada muy atomizada} \\ \textit{solución acuosa} \end{cases}$

La Fig XXXV.18 representa una instalación de depurador seco del tamaño correspondiente a una planta termoeléctrica con una cámara de filtros de sacos.

El depurador seco se posiciona aguas arriba del colector de polvo, a diferencia de lo que ocurre en una instalación de depuradores húmedos.

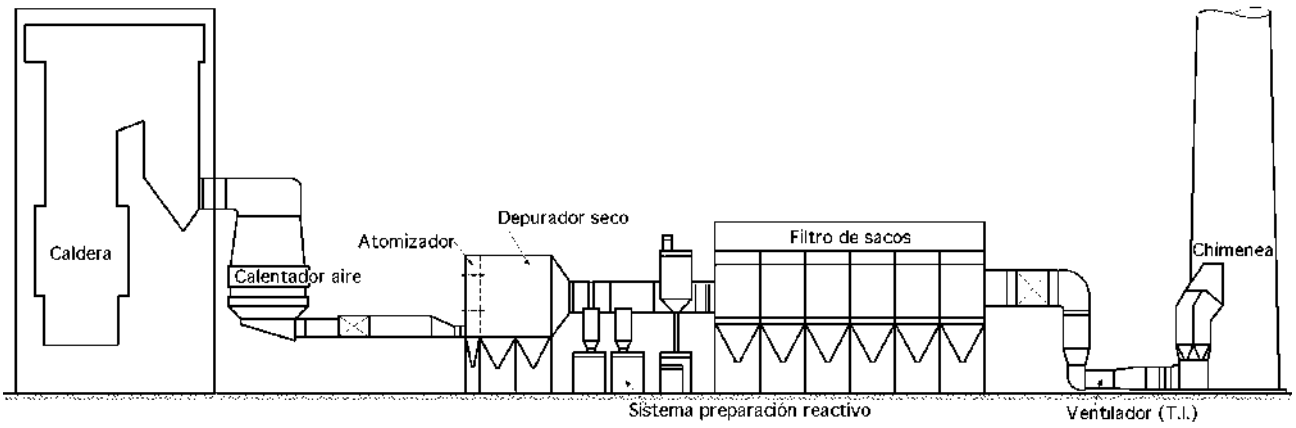


Fig XXXV.18- Sistema de control de emisiones con depurador seco

Los humos salen del calentador de aire a una temperatura de $\begin{cases} 250 \div 350°F \\ 121 \div 177°C \end{cases}$ y entran en el depurador seco a través de un conjunto de atomizadores horizontales, Fig XXXV.19, o de atomizadores verticales Fig XXXV.20.

La cantidad de agua atomizada en la aspersión se limita a la que se pueda evaporar completamente en suspensión.

La absorción tiene lugar mientras la aspersión se evapora, refrigerándose adiabáticamente los humos por la aspersión.

La diferencia entre la temperatura de los humos saliendo del depurador seco y la temperatura adiabática de saturación,es la temperatura de aproximación. Los parámetros que gobiernan la eficiencia de la eliminación del SO_2 son: $\begin{cases} \textit{la estequiometría del reactivo} \\ \textit{la temperatura de aproximación} \end{cases}$

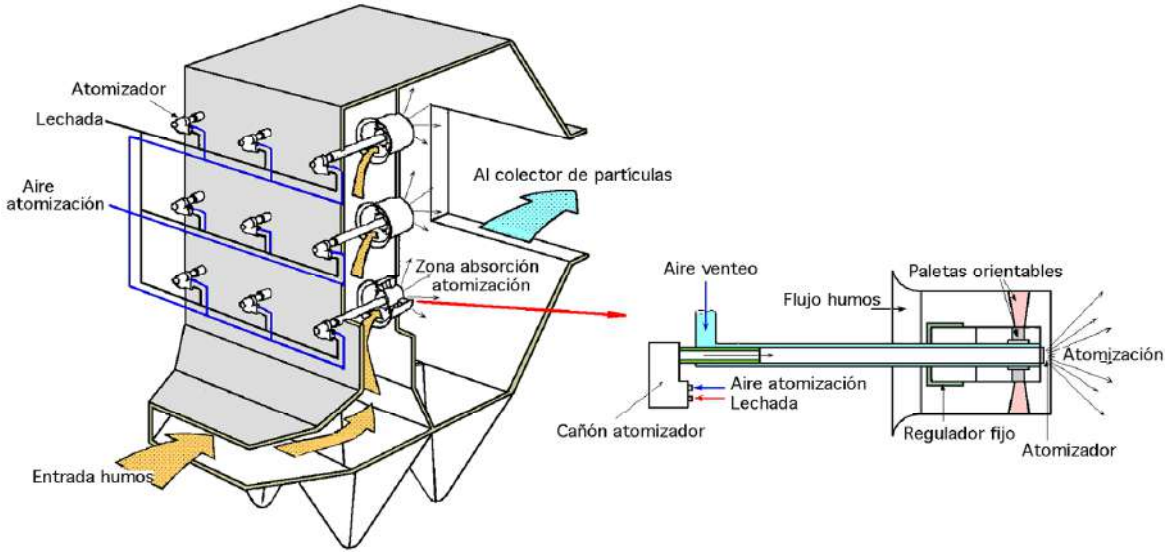


Fig XXXV.19.- Módulo reactor depurador seco, con atomizadores de flujo horizontal

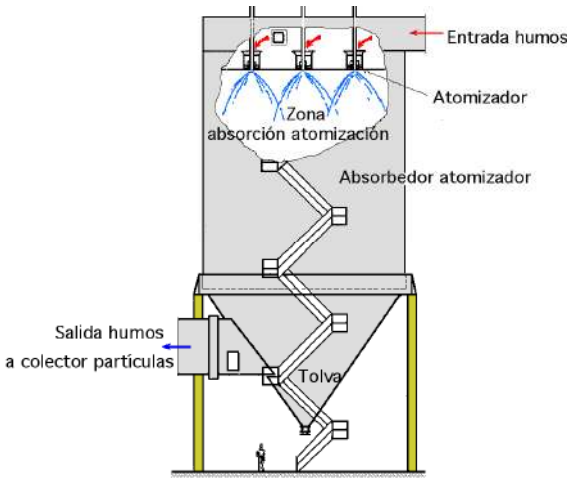


Fig XXXV.20.- Módulo reactor depurador seco, con atomizadores de flujo vertical

La temperatura de los humos que salen del depurador seco debe ser lo suficientemente baja para que la operación del colector de polvo sea la adecuada; en algunos casos, los humos se calientan antes de introducirlos en el colector de polvo, que puede ser un precipitador electrostático (ESP) o una cámara de filtros de sacos.

El precipitador electrostático (ESP) se acomoda mejor a las variaciones de temperatura, pero el filtro de sacos tiene la ventaja de ser un mejor reactor para el proceso separador cal-SO_2.

El reactivo predominante utilizado en depuradores secos es la cal apagada.

El sistema que se presenta en la Fig XXXV.21 se compone de:

- *Instalaciones de almacenamiento para cal CaO granulada*
- *Sistema pulverizador con molino de bolas*

- *Sistema para la mezcla de cal pulverizada con material reciclado procedente del colector de polvo*
- *Depurador seco*
- *Colector de polvo*

La atomización de la lechada se lleva a cabo por $\begin{cases} \textit{vía neumática (aire)} \\ \textit{por vía mecánica (atomizador giratorio)} \end{cases}$

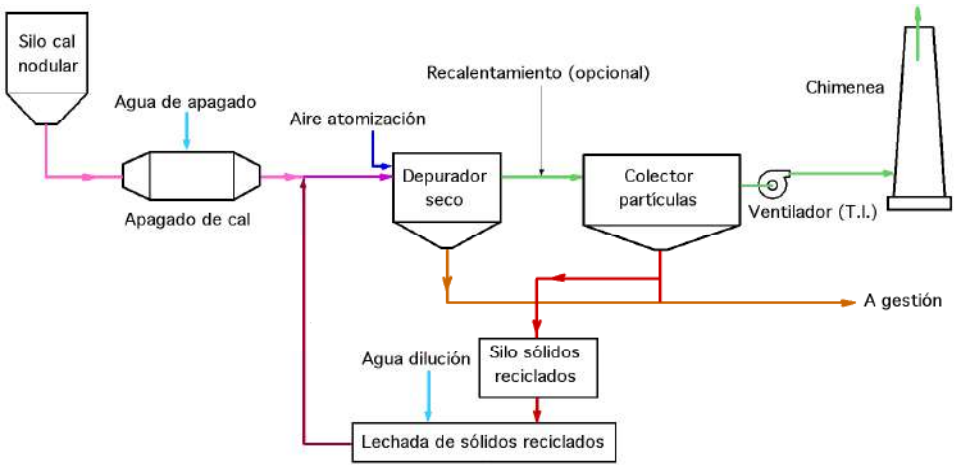
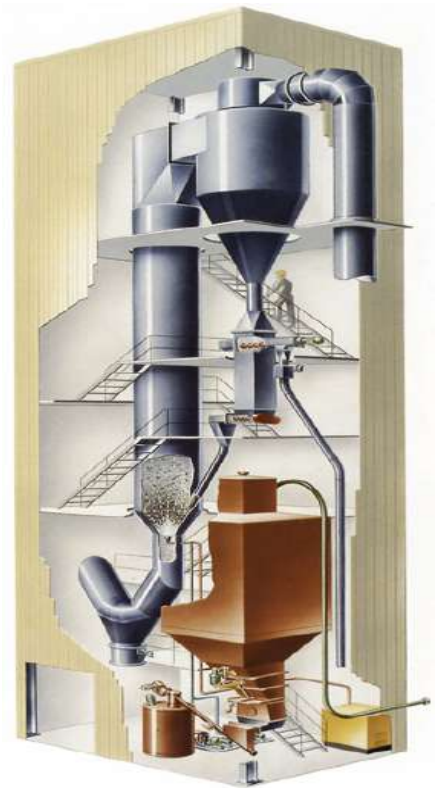


Fig XXXV.21.- Diagrama del sistema de depurador seco FGD



Los gases de combustión entran en contacto con una lechada de cal
Todo el agua se evapora en el proceso, lo que deja un subproducto sólido seco
La eficiencia de eliminación de SO_2 en este proceso GSA es del 90% o mayor, equivalente a la alcanzada por depuración húmeda
Fig XXXV.22.- Proceso FGD semiseco, sistema GSA

QUÍMICA DEL DEPURADOR SECO.- La absorción en un depurador seco es similar a la de la depuración por vía húmeda, teniendo lugar la mayoría de las reacciones en fase acuosa.

El SO_2 y los componentes alcalinos se disuelven en la fase líquida, en la que las reacciones iónicas dan lugar a productos relativamente insolubles. Las reacciones del depurador seco son las siguientes:

Absorción: $SO_2\ (g) \Leftrightarrow SO_2\ (aq)$

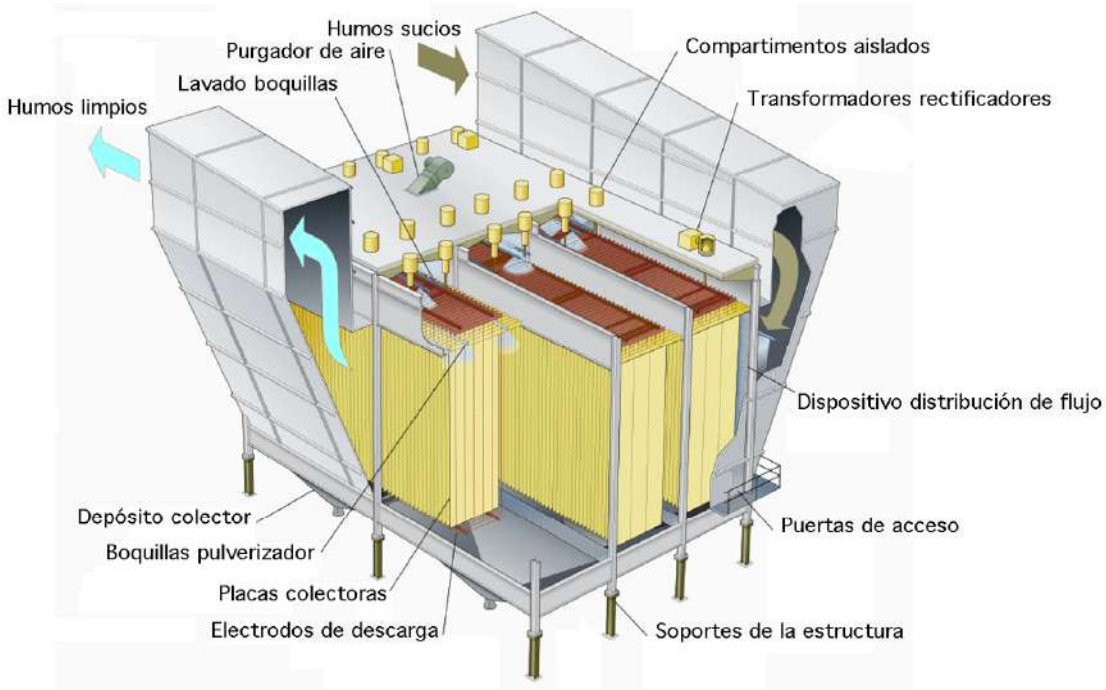
Disolución: $Ca\,(OH)_2\ (s) \Leftrightarrow Ca^{++} + 2\,OH^-$

Hidrólisis: $SO_2\ (aq) + H_2O \Leftrightarrow HSO_{3^-} + H^+$

Neutralización:
$$\begin{cases} SO_2\ (aq) + OH^- \Leftrightarrow HSO_{3^-} \\ OH^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O \\ HSO_{3^-} + OH^- \Leftrightarrow SO_{3^=} + H_2O \end{cases}$$

Precipitación: $Ca^{++} + SO_{3^=} + \frac{1}{2}\,H_2O \Leftrightarrow CaSO_3\,\frac{1}{2}\,H_2O\ (s)$

que tienen lugar con 10 < pH < 12,5, mientras que en el depurador húmedo el pH < 7



Características de diseño

Reduce las emisiones de partículas de menos de 2,5 micras, y controla totalmente las emisiones de partículas a valores fijados.
Muy adecuado para las nuevas instalaciones de calderas, así como readaptación de las aplicaciones en las instalaciones existentes.
Utiliza lavados continuos para la limpieza y modificación del pH que permite el uso de aleaciones de acero de menor calidad
Se aplica a calderas por encima de 100 MW. Combustibles: Todos los que contienen S
Fig XXXV.23.- Dispositivo de afino de captura de niebla ácida y partículas finas

Estas reacciones describen la actividad de la transferencia de calor desde los gases de combustión a las gotitas de agua en suspensión que se están evaporando; la reacción determinante de la velocidad puede variar en las diferentes etapas del proceso de secado y absorción

El alto pH en el entorno de las gotitas (10÷12,5) ayuda a mantener una baja concentración de ácido en la fase líquida que mejora la absorción de SO_2 del flujo de gases; una rápida absorción de SO_2 se produce cuando está presente el agua líquida.

La velocidad de secado se puede minorar para prolongar este período de eliminación eficiente de SO_2 mediante la adición, a la suspensión de alimentación del reactivo, de sales delicuescentes, como el cloruro de calcio que aumenta el contenido de la humedad de equilibrio del producto final.

Sin embargo, como el uso de estos aditivos altera el rendimiento de secado del sistema, las condiciones de funcionamiento se tienen que ajustar (en general, el aumento de la temperatura de aproximación) para proporcionar una buena operatividad a largo plazo de la (SDA) y del sistema de manipulación de cenizas.

La inyección de amoníaco aguas arriba de un depurador seco aumenta la capacidad de eliminación de SO_2; en la reacción con los sólidos, la absorción de SO_2 continúa a un ritmo más lento en el colector de partículas aguas abajo.

La combinación (SDA)/cámara de filtros proporciona un control eficiente de HCl, HF y emisiones de SO_3, mediante las reacciones: $\begin{cases} Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O \\ Ca(OH)_2 + 2\,HF \rightarrow CaF_2 + 2H_2O \\ Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \end{cases}$

Un ajuste apropiado del consumo de reactivos debe incluir estas reacciones secundarias, además de la del proceso de eliminación de SO_2.

El proceso (SDA) puede hacer uso de una variedad de fuentes de agua para la preparación del reactivo en suspensión y el enfriamiento de los gases de combustión; en aplicaciones SDA se han utilizado con éxito agua de río, agua de pozo, agua de purga de torres de enfriamiento, el efluente del tratamiento de aguas residuales municipales y el agua de mar.

En general, el apagado de la cal requiere agua de buena calidad con limitaciones en las concentraciones de sulfitos, sulfatos y TDS, que son los principales obstáculos para producir lechadas reactivas de buena calidad.

La preparación de la $\begin{cases} \text{- } suspensión\ de\ sólidos\ de\ reciclado \\ \text{- } humidificación\ de\ los\ gases\ de\ combustión\ a\ la\ T\ de\ funcionamiento\ deseada \end{cases}$ se puede lograr con fuentes de agua de menor calidad.

La selección de las condiciones operativas del proceso debe considerar también el contenido de cloruro de las fuentes de agua para evitar problemas con el secado de la suspensión de reactivo y con el potencial de corrosión.

Un depurador seco se dimensiona para un cierto tiempo de residencia de la fase gaseosa, que depende del diseño adoptado para $\begin{cases} la\ temperatura\ de\ aproximación \\ el\ grado\ de\ atomización \end{cases}$; por ejemplo, si la temperatura de aproximación es de 25ºF (14ºC), y el sistema de atomización se ha diseñado para un diámetro medio Sauter de 50 micras, el tiempo de residencia del reactor sería de unos 10 segundos.

Para grandes calderas de plantas termoeléctricas, la aplicación de depuradores secos se limita a las que queman carbones con bajos contenidos de S, lo que se debe al mayor coste de los reactivos para la depuración por vía seca.

Para calderas de pequeñas unidades termoeléctricas e industriales, la depuración en seco constituye una alternativa atractiva, por su simplicidad y menor inversión.

Los aditivos usados en depuradores secos (cloruro cálcico) son sales que, añadidas a la cal, reducen la tasa de secado y aumentan el contenido de humedad en equilibrio; con estos aditivos se puede eliminar el SO_2 por encima del 95%. También se aumenta de forma significativa la eliminación de SO_2 inyectando amoniaco gaseoso aguas arriba del depurador seco.

XXXV.8.- OTRAS TECNOLOGÍAS

Hemos visto que para el control de las emisiones de SO_2 procedentes de procesos de la combustión, se dispone de un gran número de métodos y tecnologías, que comprenden desde la reducción del S en el propio combustible hasta sistemas especiales de combustión y tratamientos postcombustión, como: $\begin{cases} - \textit{ lechos fluidificados que controlan el } SO_2 \textit{ durante el proceso de combustión} \\ - \textit{ eliminación de S} \begin{cases} \textit{durante el proceso de gasificación del carbón} \\ \textit{usando métodos de limpieza del carbón} \end{cases} \end{cases}$, así como de otras tecnologías comercializadas en el campo de la desulfuración de humos (FGD), como:

- *Inyección de un absorbente en el hogar*
- *Inyección de nacolita/trona (mezcla natural de sal y sosa)*
- *Lechos móviles de carbono activado*

a) La *inyección de absorbente en el hogar* se ha desarrollado a partir de 1980 y en la actualidad se puede considerar como un método comprobado; su tecnología consiste en la inyección de caliza, dolomía o cal hidratada en una atmósfera con temperaturas de humos del orden de $2000 \div 2300$ºF = $(1093 \div 1260$ºC); el punto de inyección se sitúa en las proximidades de la nariz de la caldera, Fig XXXV.24; se puede conseguir una captura de SO_2 del $50 \div 60$ %, para una relación Ca/S = 2.

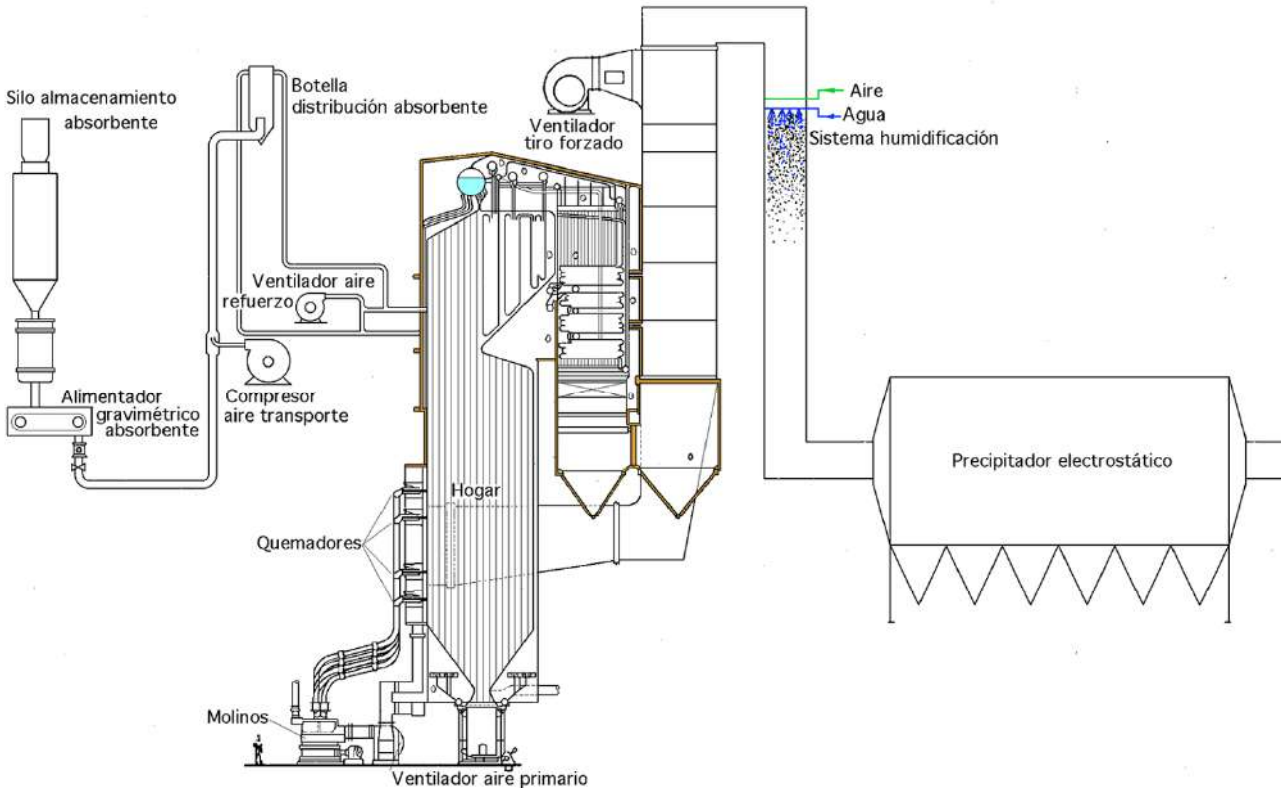


Fig XXXV.24.- Zona de inyección del absorbente

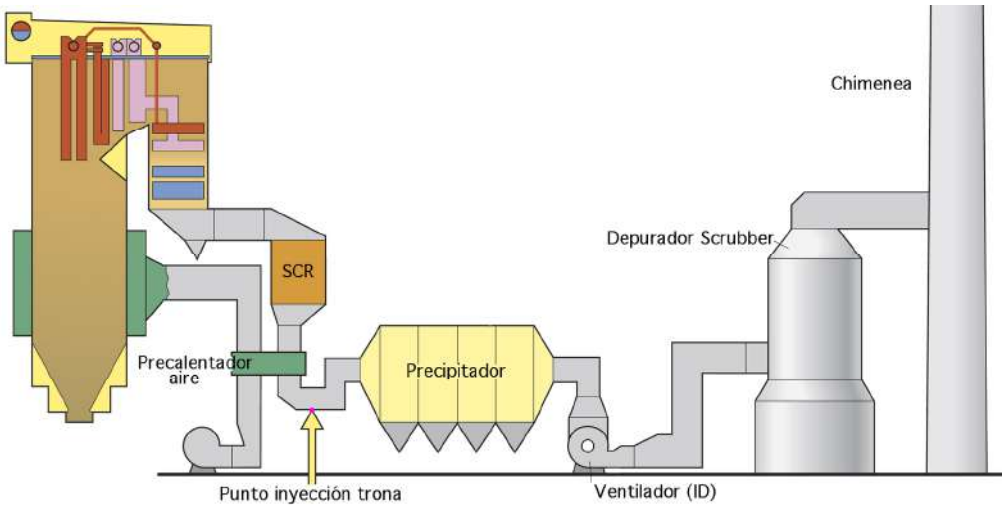


Fig XXXV.25.- Punto de inyección de la trona

b) La *trona* y la *nacolita* son formas de carbonatos y bicarbonatos de Na presentes en la naturaleza. Son sustancias que reaccionan con el SO_2 presente en los humos. El reactivo pulverizado se inyecta en una zona localizada entre el calentador de aire y los filtros de sacos, Fig XXXV.25. Las reacciones con el SO_2 tienen lugar aguas arriba del filtro de sacos. Se ha observado que los carbonatos de Na pueden catalizar la oxidación del NO para pasar a NO_2.

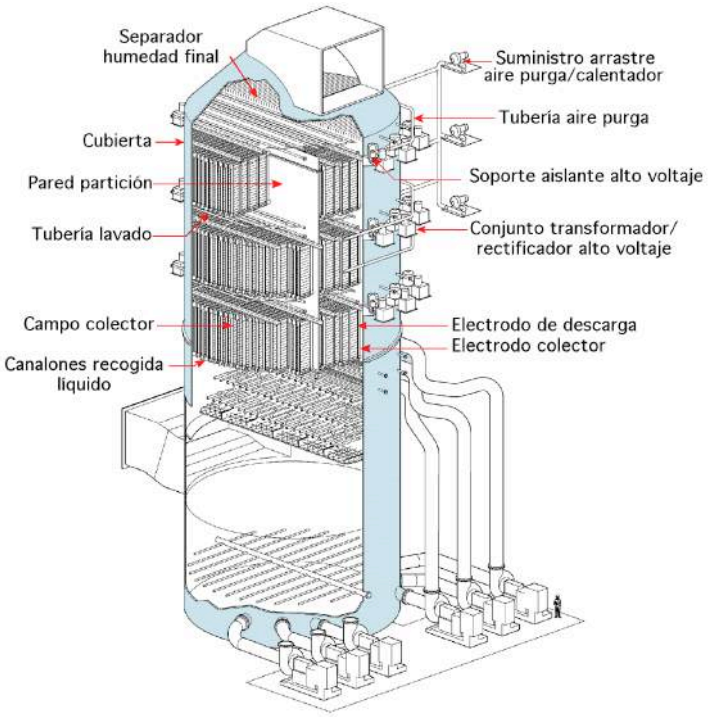


Fig XXXV.25.- Sistema integrado (ESP) húmedo y (FGD) húmedo

c) Los *lechos móviles de carbono activado* para eliminar el SO_2, representan una característica constructiva añadida a la reducción catalítica selectiva (SCR), para la reducción del NO con amoniaco. Aunque una gran parte de los esfuerzos mundiales se concentra en desarrollar diversas alternativas, la realidad es que más del 97% de todos los controles de emisiones de SO_2 se cumplimentan mediante las depuraciones convencionales por vía húmeda y por vía seca.

XXXV.9.- EL TRIÓXIDO DE AZUFRE SO_3 Y LA FORMACIÓN DE VAPOR ÁCIDO

El trióxido de azufre SO_3 se forma directamente en la combustión de combustibles que contienen S, e indirectamente por la conversión de pequeñas cantidades de SO_2 a SO_3 en los gases de combustión en presencia de Fe, o algunos constituyentes de ceniza como el Va y otros procedentes de los catalizadores de la reducción catalítica selectiva (SCR).

En condiciones normales de funcionamiento de las calderas de carbón sin sistemas (SCR), el 0,75% del SO_2 se convierte normalmente en SO_3; cenizas que contienen Va pueden aumentarlo al 2%.

La conversión de SO_2 a SO_3 por catalizadores (SCR), en un intervalo del orden de (0,7 ÷1,5%), depende de la $\begin{cases} - \textit{ concentración de } SO_2 \\ - \textit{ temperatura del gas} \\ - \textit{ formulación del catalizador} \end{cases}$

Los catalizadores se formulan con relativamente bajos potenciales de oxidación del SO_2 y SO_3

Cuando la temperatura de los gases de combustión es inferior a 1000ºF (538ºC), el SO_3 comienza a reaccionar con el agua en los gases de combustión para formar vapor de ácido sulfúrico, H_2SO_4; en el momento en que los gases de combustión salen del calentador de aire, prácticamente todo el SO_3 ha reaccionado para formar vapor de H_2SO_2, que comienza a condensar en contacto con las superficies metálicas, en el campo de temperaturas de 200÷300ºF= (93 ÷149ºC), observándose los resultados de la corrosión en las superficies metálicas de chimeneas, calentadores de aire, (PES) y ventiladores; las curvas de puntos de rocío del ácido se presentan en la Fig XXXV.27.

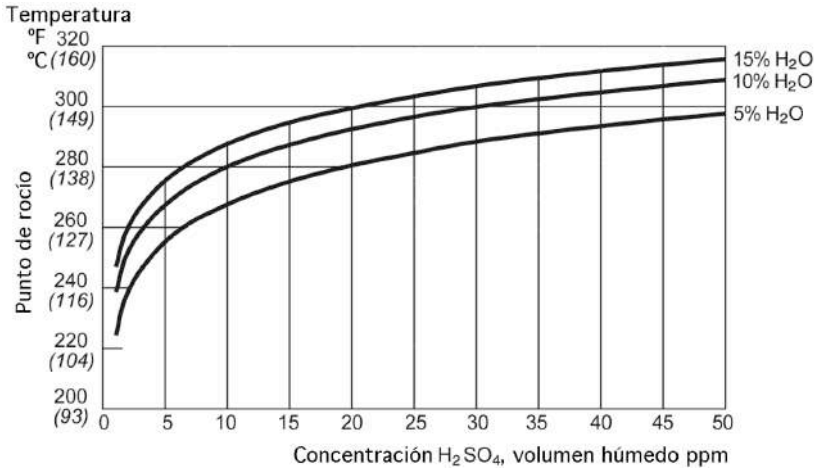


Fig XXXV.26.- Curvas de los puntos de rocío del H_2SO_4, en función de la concentración

Además, en las unidades con depuradores húmedos, cualquier cantidad de vapor de ácido sulfúrico residual significativa puede causar una pluma visible o problemas de opacidad, penacho azul, visible a varios km de la central eléctrica.

Los depuradores húmedos no son eficientes en la eliminación de vapores de ácidos porque el enfriamiento rápido de los gases de combustión en el lavador produce nieblas de aerosoles submicrométricas (20÷30%) que no se recogen fácilmente.

Los depuradores secos en combinación con las cámaras de filtros aguas abajo son eficaces (> 95%) en la eliminación del H_2SO_4.

En unidades equipadas con sistemas (SCR), el exceso de amoníaco NH_3 que sale del (SCR) puede reaccionar con el SO_3 para formar partículas pegajosas, NH_4HSO_4, ácidos de bisulfato de amonio, que pueden ensuciar los calentadores de aire.

XXXV 10.- MÉTODOS DE CONTROL DEL SO_3

Inyección de sorbente.- La inyección de compuestos húmedos o secos alcalinos (generalmente de Ca u óxido de Mg compuestos) en el hogar, después de la (SCR), o aguas arriba del dispositivo

de recogida de partículas ha demostrado ser un medio eficaz para controlar los SO_3/H_2SO_4.

La inyección de sorbente tiene la ventaja de un bajo costo de capital, y la desventaja del muy alto costo del reactivo debido a la alta relación estequiométrica (4÷8), que se necesita para alcanzar un control del 80÷90% de los SO_3/H_2SO_4.

El rendimiento del (ESP) seco se ve afectado negativamente por la eliminación del SO de los gases de combustión.

Humidificación.- El enfriamiento de los gases de combustión por la humidificación, aguas arriba de un (ESP) seco, hace que el ESP seco recoja un poco de H_2SO_4. Es posible hacer funcionar un (ESP) seco a 20ºF (11ºC), por debajo del punto de rocío del ácido, sin encontrar excesiva corrosión.

En algunos casos se puede lograr una eliminación del H_2SO_4 del orden del 20÷40%; ésto es posible porque el ácido se absorbe en la ceniza volante en lugar de sobre las superficies metálicas del (ESP) seco. Es necesario prestar una muy cuidadosa atención a la integridad del aislamiento térmico y a la infiltración de corrientes de aire.

Inyección de amoníaco.- La inyección de NH_3 aguas arriba del (ESP) seco se utiliza para controlar la niebla ácida; sin embargo, puede haber problemas con el manejo de cenizas, ya que éstas tienden a ser más cohesivas; también es posible que el exceso de NH3 reaccione con el SO_3 para formar aerosoles submicrométricos que son difíciles de recoger. Los costos de capital son bajos, y los de reactivos altos.

Precipitador húmedo.- Para conseguir elevadas extracciones de vapor ácido, se puede utilizar un (PES) húmedo, aguas abajo del sistema (FGD) húmedo.

Para controlar el SO_3 se puede utilizar una disposición independiente cualquiera o un sistema integrado acoplado a un (ESP) húmedo; la disposición independiente es más costosa que el diseño integrado y ocupa un espacio adicional considerable. La naturaleza submicrométrica de la niebla ácida sólo se puede tratar en unidades multicampo, lográndose eficiencias en su eliminación de un 80÷90%; si a la entrada se tienen 34 ppmdv, en la chimenea se pueden tener menos de 4 ppmdv.

El (ESP) húmedo puede también eliminar del 80 ÷90% de cualquier sólido presente en forma de partículas, como las:

- *Cenizas volantes residuales del (ESP) seco*
- *Pequeñas cantidades de yeso que resultan del sistema de lavado separador de humedad (FGD) húmedo*

Si un (PES) húmedo no se ha incluido en un proyecto (FGD) húmedo, hay que hacer una cuidadosa reflexión de futuras necesidades, ya que es posible que no se pueda añadir un (PES) húmedo

a un sistema (FGD) húmedo, si no se ha previsto antes su instalación en el sistema (FGD) húmedo inicial.

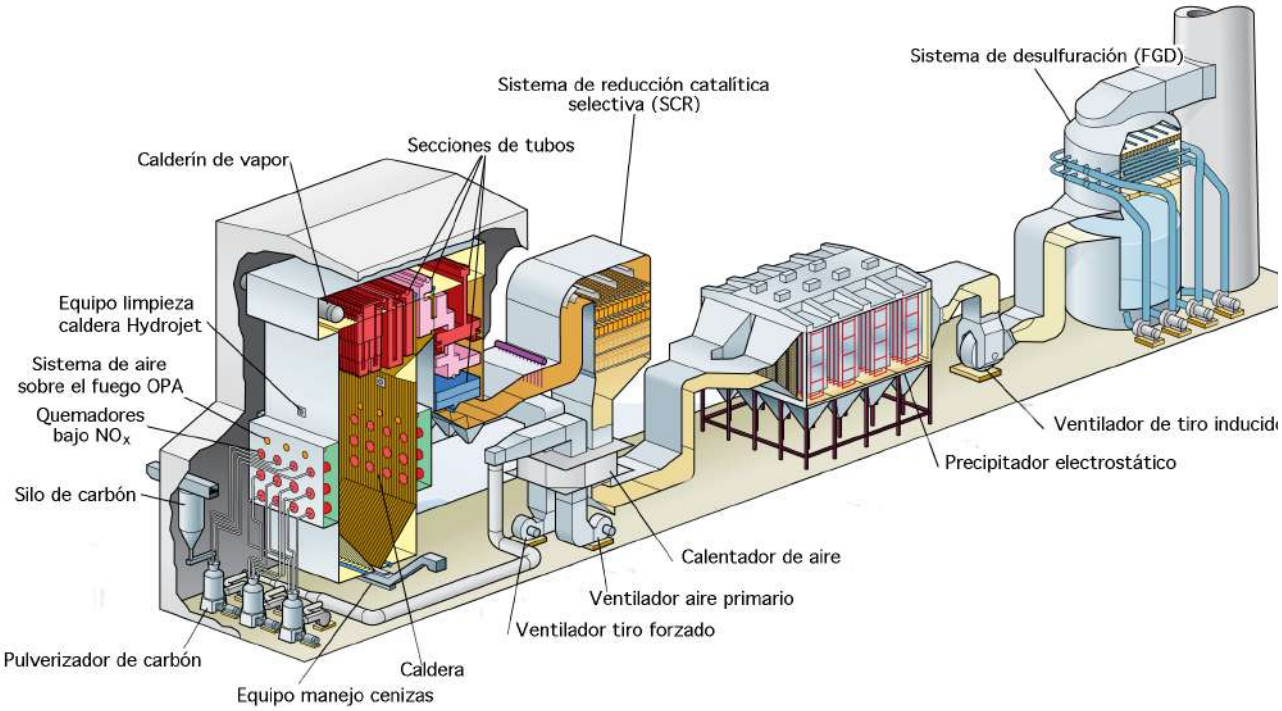


Fig XXXV.27.- Esquema de central térmica de carbón moderna, con los equipos de eliminación de emisiones y partículas

REFERENCIAS CAP. XXXV.- CONTROL Y ELIMINACIÓN DE LOS SO_x

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

Ellison Consultants Paper: SIMULTANEOUS SO_x, NO_x AND HGO REMOVAL IN DRY/SEMI-DRY FGD OPERATION.- For Presentation at The 29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems Clearwater Beach, Florida , April 18 to 22, 2004

ANNUAL ENERGY REVIEW 2002, U.S. Department of Energy, Energy Information Agency, Washington, D.C., November, 2003.

Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L.- THE KINETICS OF CALCITE DISSOLUTION IN CO2- WATER SYSTEMS AT 5°C TO 60°C AND 0 TO 1 ATM CO_2.- American Journal of Science, Vol. 278, pp. 179-216, 1978.

Lesley S., TRENDS IN EMISSIONS STANDARDS.- CCC/77 Report, IEA Clean Coal Centre, International Energy Agency, London, England, United Kingdom, November, 2003.

Hardman R., Stacy R., Dismukes E.- ESTIMATING SULFURIC ACID AEROSOL EMISSIONS FROM COAL- FIRED POWER PLANTS.- Taken from the Conference on Formation, Distribution, Impact and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, United States Department of Energy- FETC, March, 1998.

Dickson A.G., Goyet C. (1994). HANDBOOK OF METHODS FOR THE ANALYSIS OF VARIOUS PARAMETERS OF THE CARBON DIOXIDE SYSTEM IN SEAWATER. DOE Version 2. ORNL-CDIAC-74.

Landham, Jr., E. C., Faulkner, M. G., Nichols, G. B., ESP PERFORMANCE WITH LOW-NOX BURNERS AND ADVANCED OVERFIRE AIR, Volume 1, Results and Analysis, 500 MW Demonstration of Advanced WallFired Combustion Techniques for the Reduction of Nitrogen Oxide Emissions from Coal-Fired Utility Boilers, Southern Research Institute. SRI-ENV-94-128-6958-iv, September 1994

Southern Company Services, Inc. DEMONSTRATION OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION TECHNOLOGY FOR THE CONTROL OF NITROGEN OXIDE (NOX) EMISSIONS FROM HIGH-SULFUR COAL FIRED BOILERS. Final Report. October 1996.

Jayne, JT; Pöschl, U; Chen, Y-M; Dai, D; Molina, LT; Worsnop, DR; Kolb, CE & Molina, MJ THE GAS PHASE REACTION OF SULFUR TRIOXIDE WITH WATER VAPOR, J Phys Chem A 1997