



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA

ELEMENTOS DE CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Métodos de Abatimiento de SO_x y NO_x

INTEGRANTES: KATHERINE ROJAS
ANDRES ROQUE

FECHA: 25 DE JUNIO DE 2004

PROFESOR: CHRISTIAN SANTANA

CURSO: IQ588

INTRODUCCIÓN

El aire limpio se compone de elementos químicos que se han producido naturalmente por miles de años. El nitrógeno y el oxígeno son los elementos que conforman mayoritariamente el aire. El aire limpio contiene cantidades variables de vapor de agua y trazas de gases como el helio y dióxido de carbono. Se dice que el aire es limpio cuando los niveles químicos y físicos de sus componentes, no afectan el bienestar humano.

La contaminación del aire se asocia a la actividad del hombre, aunque la naturaleza también tiene un efecto contaminante, por ejemplo durante erupciones volcánicas. La contaminación se agudiza con el aumento de la población y las actividades derivadas de la industrialización y del uso masivo de los diferentes medios de transporte. Esto se debe a que la mayor parte de las fuentes de contaminación se asocian al uso de combustibles fósiles, tales como el carbón, petróleo, gasolina y gas natural. La quema de combustibles fósiles produce gases dañinos, entre otros, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (COV); también genera material particulado de pequeños tamaños, tales como el hollín y la ceniza. Los niveles de SO_x versus NO_x varían con la mezcla de dichos combustibles; las emisiones totales anuales en el mundo son del orden de 63 Tg N/año y 22 Tg N/año, respectivamente.

Los óxidos de azufre y de nitrógeno son contaminantes que se encuentran en todas partes, los cuales tienen muchas fuentes. Estos gases son fuertes irritantes respiratorios que pueden causar daños a la salud en concentraciones elevadas. Estos gases también forman partículas secundarias en la atmósfera, con lo que contribuyen al problema de la lluvia ácida.

El control de las partículas y los COV se realiza principalmente por medio de procesos físicos (ciclones, ESP, filtros, control de fugas, captura de vapor, condensación), que no comprenden el cambio de la naturaleza química del contaminante. Algunas partículas y COV se cambian químicamente en materiales inocuos por combustión. Este trabajo de investigación se refiere a los métodos de abatimiento de los ácidos de azufre y los ácidos de nitrógeno, contaminantes que no se pueden capturar en forma económica por medios físicos ni se vuelven inocuos por combustión. Su control es en gran parte químico, en lugar de físico.

INDICE DE CONTENIDOS

<i>INTRODUCCIÓN</i>	<i>2</i>
<i>ÓXIDOS DE AZUFRE</i>	<i>4</i>
Características	4
Efectos en la salud	4
Química y fuentes de origen	5
Control de emisiones	7
<i>ÓXIDOS DE NITRÓGENO</i>	<i>8</i>
Características	8
Efectos en la salud	9
Química y fuentes de origen	9
Control de emisiones	12
<i>METODOS DE ABATIMIENTO</i>	<i>14</i>
1. Control de los SO _x :	14
1.1. Métodos de Extracción de Compuestos Reducidos de Azufre (H ₂ S)	14
1.1.1. Absorción y Separación de Gas:	14
2. Control de los NO _x :	21
3. Ejemplos de Tipo Industrial:	23
<i>DISCUSIONES Y CONCLUSIONES</i>	<i>27</i>
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	<i>28</i>

ÓXIDOS DE AZUFRE

Características

El óxido de azufre que se emite a la atmósfera en mayores cantidades es el anhídrido sulfuroso (SO_2), y en menor proporción, que no rebasa el 1 ó el 2 por ciento del anterior, el anhídrido sulfúrico (SO_3).

El SO_2 es un gas incoloro, de olor picante e irritante en concentraciones superiores a 3 ppm. Es 2.2 veces más pesado que el aire, a pesar de lo cual se desplaza rápidamente en la atmósfera, siendo un gas bastante estable. El SO_3 es un gas incoloro y muy reactivo que condensa fácilmente; en condiciones normales, no se encuentra en la atmósfera, ya que reacciona rápidamente con el agua atmosférica, formando ácido sulfúrico.

El dióxido de azufre es el resultado de la combustión del azufre contenido en los combustibles fósiles (petróleos combustibles, gasolina, petróleo diesel, carbón, etc.), de la fundición de minerales que contienen azufre y de otros procesos industriales. Durante su proceso de oxidación en la atmósfera, este gas forma sulfatos, es decir, sales que pueden ser transportadas en el material particulado respirable (PM_{10}) y que en presencia de humedad forman ácidos. Luego, estos ácidos son una parte importante del material particulado secundario o fino ($\text{PM}_{2.5}$).

Tanto la exposición a sulfatos como a los ácidos derivados del SO_2 , es de extremo riesgo para la salud debido a que éstos ingresan directamente al sistema circulatorio humano a través de las vías respiratorias.

Efectos en la salud

El SO_2 es higroscópico, es decir, cuando está en la atmósfera reacciona con la humedad y forma aerosoles de ácido sulfúrico y sulfuroso que luego forman parte de la llamada lluvia ácida. La intensidad de formación de aerosoles y el período de permanencia de ellos en la atmósfera depende de las condiciones meteorológicas reinantes y de la cantidad de impurezas catalíticas (sustancias que aceleran los procesos) presentes en el aire. Pero en general, el tiempo medio de permanencia en la atmósfera asciende a unos 3-5 días, de modo que puede ser transportado hasta grandes distancias.

Entre los principales efectos en la salud se distinguen:

Opacamiento de la córnea (queratitis).

Dificultad para respirar.

Inflamación de las vías respiratorias.

Irritación ocular por formación de ácido sulfuroso sobre las mucosas húmedas.

Alteraciones psíquicas.

Edema pulmonar.

Paro cardíaco.

Colapso circulatorio.

El dióxido de azufre (SO₂) también se ha asociado a problemas de asma y bronquitis crónica, aumentando la morbilidad y mortalidad en personas mayores y niños.

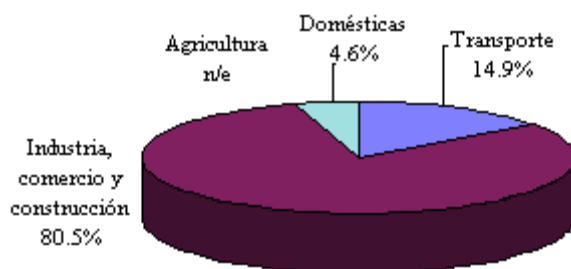
El azufre es un veneno altamente nocivo para la salud de las personas, aunque podemos ser más resistentes que otras criaturas que cohabitan con nosotros en esta región. Por ejemplo, el nivel de 0,3 µg por metro cúbico de aire es un valor que implica potencial riesgo para la salud humana, pero para los árboles, un valor de 0,2 µg ya es muy grave. Por lo mismo, tanto los óxidos de azufre (SO_x) como el ácido sulfúrico (H₂SO₄) están relacionados con el daño y la destrucción de la vegetación, deterioro de los suelos, materiales de construcción y cursos de agua.

Química y fuentes de origen

Los óxidos de azufre son producto de la quema de combustibles fósiles, de la fundición de minerales que contienen azufre y otros procesos industriales. Al interior del hogar, los fuegos domésticos son una fuente importante.

Sus principales fuentes en la Región Metropolitana están individualizadas en la siguiente tabla y gráfico:

Emisiones SO₂ por sector (inventario base 1997)



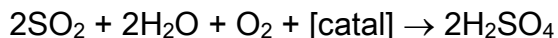
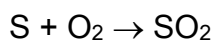
(Fuente: Plan de Prevención y Descontaminación Atmosférica para la Región Metropolitana (PPDA).)

Como se observa en el gráfico, la industria, el comercio y la construcción aportan un 80,5% del total de emisiones de SO₂ a la atmósfera, seguido por el transporte y las actividades domésticas.

Ahora bien, para la concentración de SO₂ existen dos normas primarias vigentes en Chile: un promedio anual (80 mg/m³) y un promedio diario (365 µg/m³).

Los óxidos de azufre se forman por la combustión del S presente en el carbón y el petróleo, en porcentajes que varían entre un 0,1 y un 5%, obteniéndose SO₂ y SO₃ en una proporción que va de 40:1 a 80:1, respectivamente. El SO₂ puede formar SO₃ en la atmósfera por la acción fotoquímica, así como por catálisis de las partículas en suspensión. Los SO_x forman con la humedad ambiente entre el 5 y el 20% de los aerosoles urbanos, incrementando el poder corrosivo de la atmósfera, disminuyendo la visibilidad y provocando la lluvia ácida; si, además, la presencia de partículas es significativa, la salud de los seres vivos se ve seriamente amenazada. Se supone que más del 90% de la producción de óxidos de azufre en el hemisferio norte es de origen antropogénico, siendo el total mundial de emisiones anuales 100-1000 GKg, de las cuales entre 120 y 160 lo son por acción del hombre.

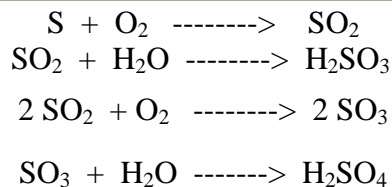
Más del 50% de SO₂ es producido en calderas para generación de vapor. Las reacciones observadas son:



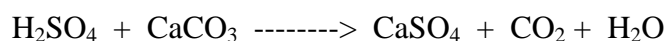
actuando de catalizador en la penúltima de ellas cloruros y sulfatos de Fe y Mn.

El trióxido de azufre, SO₃, es un agente deshidratante poderosísimo, se obtiene por oxidación del anhídrido sulfuroso, SO₂. Por calentamiento de ácido sulfúrico se desprende SO₃.

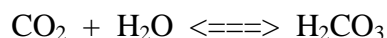
En condiciones adecuadas el azufre reacciona con el oxígeno del aire produciendo dióxido de azufre (SO₂, gas denso, incoloro con olor a azufre quemado, es muy tóxico. Es un agente muy reductor y soluble en agua.), el cual por otra oxidación produce el anhídrido sulfúrico o trióxido de azufre (SO₃) y éste puede reaccionar con el vapor de agua del aire produciendo ácido sulfúrico. Estos procesos se representan mediante las siguientes ecuaciones químicas:



El ácido sulfúrico es muy tóxico para todos los seres vivos. También daña a los edificios y monumentos, por ejemplo, al reaccionar con el carbonato de calcio (mármol) lo destruye produciendo bióxido de carbono, agua y sulfato de calcio, proceso que se representa mediante la ecuación química:



Al reaccionar el bióxido de carbono con el agua produce otro ácido que es débil, el ácido carbónico cuya reacción se representa mediante la ecuación química:



Control de emisiones

Para un buen control de emisiones de los SO_x se proponen las siguientes medidas:

- El cambio a combustibles con menos S, tal como el gas natural. No siempre es posible.
- La desulfuración de los combustibles. Si es S inorgánico, caso de la piritita en el C, el lavado y separación por gravedad puede separar la mayoría del S. Si éste es orgánico el proceso de depuración es más complejo al estar químicamente ligado al C, por lo que es más útil la gasificación del carbón o bien su transformación en hidrocarburos mediante hidrogenación catalítica. La desulfuración catalítica de las fracciones pesadas del petróleo lleva a la obtención final de S con un coste del 3,5% del combustible y una eficiencia del 90%.
- Dispersión desde una chimenea elevada. No parece un método recomendable.
- Desulfuración de los gases de combustión. Se utilizan, vía seca y/o húmeda, mediante absorción con CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , obteniéndose los sulfitos o sulfatos respectivos. También se pueden reducir los SO_x hasta S, mediante H_2S o H_2 en un lecho de carbón vegetal.

ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Características

De los más de ocho óxidos distintos que forman esta familia, tres son los que están en el aire en cantidades apreciables, N_2O (óxido nitroso), NO (óxido nítrico) y NO_2 . El N_2O es un gas inerte de carácter anestésico que contribuye al efecto invernadero (absorbe 200 veces más radiación infrarroja que el CO_2) y afecta a la destrucción de la capa de ozono, incrementándose la presencia del mismo en la atmósfera como consecuencia de las emisiones procedentes de la descomposición de materia orgánica nitrogenada (nitrificación/desnitrificación), alcanzando unos niveles en el aire de 0,50 ppm. El NO es un gas incoloro e inodoro, tóxico a altas concentraciones y presente en el aire en menos de 0,50 ppm. Aunque a baja concentración su tolerancia por los seres vivos es aceptable, sin embargo es un precursor del NO_2 y por tanto responsable en parte de la contaminación fotoquímica. Su tolerancia biológica es similar al NO aunque se desconocen sus efectos sobre la salud humana.

El NO_2 deambula en los cielos de la Región Metropolitana en calidad de latencia, es decir, se encuentra en concentraciones elevadas pero que aún no sobrepasan la norma, aunque su presencia gatilla la aparición de contaminantes secundarios considerados muy peligrosos para la vida del hombre, animales y plantas.

En efecto, la mayoría de los óxidos de nitrógeno (NO_x) generados por el hombre se producen por la oxidación de nitrógeno atmosférico presente en los procesos de combustión a altas temperaturas. El contaminante generado en forma primaria es el NO , parte del cual rápidamente se oxida a NO_2 . Ambos óxidos, liberados a la atmósfera, participan activamente en un conjunto de reacciones fotoquímicas que, en presencia de hidrocarburos reactivos, generan ozono (O_3).

Además, en su proceso de transformación este contaminante forma nitratos, es decir, sales que pueden ser transportadas en el material particulado respirable y que en presencia de humedad, forman ácidos. Estos ácidos son una parte importante del material particulado secundario ($\text{PM}_{2.5}$), que tiene efectos nocivos en la salud.

Efectos en la salud

El óxido de nitrógeno (NO) se oxida, formando dióxido de nitrógeno cuando entra en contacto con el aire (NO₂). Por ello, la intoxicación por gases nitrosos se debe, principalmente, al dióxido de nitrógeno y produce trastornos no menores en la salud como los siguientes:

- Irritación de la piel y mucosas.
- Penetra los alvéolos.
- Aumento del metabolismo antioxidante.
- Daño celular en el pulmón.

La formación de ácido nitroso/nítrico en el tejido pulmonar daña las paredes capilares, causando edema luego de un período de latencia de 2-24 horas. Los síntomas típicos de la intoxicación aguda son ardor y lagrimeo de los ojos, tos, disnea y finalmente, la muerte.

El dióxido de nitrógeno es un oxidante que unido a la hemoglobina produce metahemoglobina y que en concentraciones altas causa bronquiolitis obliterante, fibrosis bronquiolar y emfisema.

En cuanto a los animales, al exponer ratas a altas concentraciones de NO₂, entre 4 y 20 ppm, durante varios días, se demostró que éste les producía edema alveolar, aumento en la concentración de proteínas en el lavado pulmonar, daño en el epitelio de las vías aéreas, bronquiolitis y susceptibilidad a infecciones causadas por virus y bacterias.

Química y fuentes de origen

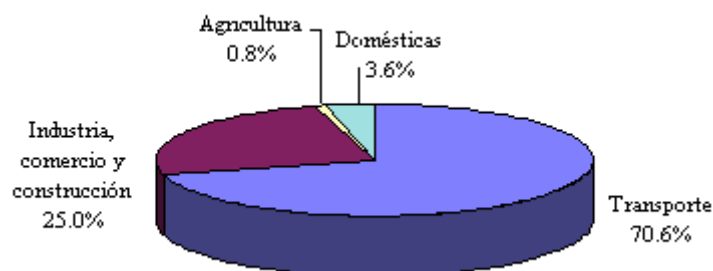
Los dióxidos de nitrógeno son compuestos de color café amarillento, solubles en agua, que se forman naturalmente por erupciones volcánicas, acción bacteriana y tormentas eléctricas. Pero también tienen su génesis durante los procesos de combustión a altas temperaturas debido a la oxidación de nitrógeno en el aire.

La principal fuente antropogénica de óxidos de nitrógeno, conocidos como NO_x (que incluye óxido nítrico [NO] y dióxido de nitrógeno [NO₂]), es el transporte. Este es el responsable de aproximadamente la mitad de las emisiones en Europa. En tanto, en Chile, la Región Metropolitana es la generadora del 70% de las emisiones.

Las concentraciones de NO y NO₂ son por consiguiente más grandes en áreas urbanas donde el tráfico es más pesado. Otras fuentes importantes son centrales de generación de energía, calderas y procesos industriales.

Luego, al interior del hogar sus principales fuentes son las cocinas a gas, las estufas a parafina y los hornos.

Emisiones de NO₂ por sector Inventario base (1997).

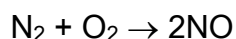


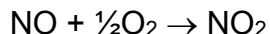
El desglose de la figura nos da como principal generador de esta sustancia al transporte seguido en una menor escala, aunque importante, por la industria, el comercio y la construcción. Las emisiones provenientes del hogar y la agricultura son inferiores a las primeras. Sin embargo, todas ellas contribuyen en mayor o menor medida en las emisiones de este contaminante.

Por otra parte, la emisión de NO desde el suelo es importante y ocurre principalmente en la primavera y en el verano. Esto sucede normalmente en las regiones agrícolas donde el uso de fertilizantes nitrogenados es masivo. Por esta relación con la fertilización de campos, se supone que las emisiones de NO del suelo son de origen antropogénico. Hay dudas e incertidumbres sobre el NO del suelo, igual que con respecto a la influencia de relámpagos y rayos.

El N₂O es producido globalmente por las siguientes fuentes: suelos naturales, suelos cultivados, quema de biomasa, quema de combustibles fósiles, tratamiento de aguas servidas, océanos, cambios de uso del suelo, industrias, fuentes móviles, acuíferos, basura, desechos animales y otros de menor importancia.

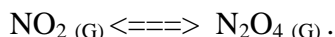
En torno al 67% de las emisiones de NO_x (total emisiones 25-99 GKg/año) son de origen antropogénico, de las cuales, más del 90% se originan en combustiones a elevadas temperaturas, tanto de fuentes estacionarias como móviles. La mayoría de las reacciones químicas de estos compuestos llevan a la obtención de HNO₃ que es vertido como lluvia ácida. Las reacciones entre el nitrógeno (tanto del aire como el que está presente en el combustible) y el oxígeno se resumen en las dos siguientes:





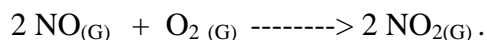
Mientras en la primera reacción la constante de equilibrio, K_p es muy baja (ésta sube con la temperatura posibilitando la formación de NO en numerosas combustiones), en la segunda el aumento de temperatura favorece la descomposición del NO_2 , por ello en los procesos donde la temperatura convencional de la llama está entre 1500 y 2250 °K casi todo lo que se forma es NO (90-95%) y muy poco NO_2 .

El nitrógeno no reacciona fácilmente con el oxígeno (por eso el aire se mantiene como una mezcla de nitrógeno y oxígeno, principalmente) pero en condiciones favorables reaccionan produciendo los óxidos de nitrógeno que se representan como NO_x y son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2 , gas café rojizo) que se mantiene como mezcla en equilibrio con su dímero, el tetróxido de nitrógeno (N_2O_4 , gas incoloro, se licua a 21.3°C.) a una temperatura de 25°C y una presión de una atmósfera. Se representa con la ecuación química:

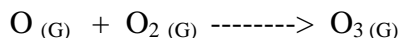


Por regla general todos los óxidos de nitrógeno se transforman en bióxido de nitrógeno en el aire, por eso la observación se centra en él .

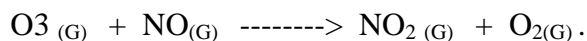
El óxido nítrico, NO gas incoloro, reacciona con el oxígeno produciendo dióxido de nitrógeno y se representa mediante la ecuación química:



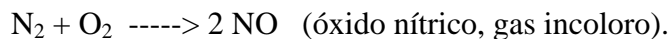
El dióxido de nitrógeno se descompone por la acción de la luz solar en óxido nítrico y oxígeno atómico (es muy reactivo) y reacciona con una molécula de oxígeno produciendo ozono, procesos que se representan como:



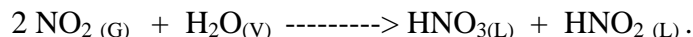
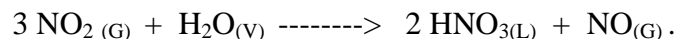
El ozono al igual que los demás peróxidos es muy reactivo y reacciona con el óxido nítrico produciendo dióxido de nitrógeno y oxígeno.



Las reacciones químicas directas del nitrógeno generalmente requieren altas temperaturas, debido a su poca reactividad química. Su reacción con el oxígeno puede efectuarse usando una descarga eléctrica de alto voltaje:



El bióxido de nitrógeno se combina con el agua produciendo ácido nítrico y óxido nítrico o ácido nítrico y ácido nitroso, según la cantidad de bióxido de nitrógeno que reaccione con el agua:



Control de emisiones

Es imprescindible el control de los óxidos de nitrógeno, pues contribuye tanto a la formación de ozono como a la de material particulado fino, los dos principales contaminantes de la ciudad de Santiago.

Para un efectivo control de emisiones de los NO_x se tendrá en cuenta lo siguiente:

- El exceso de aire incrementa la temperatura y por tanto es mayor la emisión de NO_x .
- El precalentamiento del aire produce idéntico efecto, a pesar del ahorro energético.
- La recirculación de los gases de combustión fríos rebajan la temperatura y reducen las emisiones.

Para reducir las emisiones de estos gases en las instalaciones industriales se suelen tomar medidas como las siguientes:

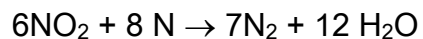
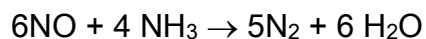
- Quemar el carbón en sistemas de lecho fluido. En este proceso el carbón pulverizado se introduce en la caldera en la que se va a quemar mezclado con caliza triturada. Durante su combustión esta mezcla se mantiene en suspensión gracias a una corriente de aire caliente que se insufla por la parte baja de la caldera. De esta forma se elimina una alta proporción de los óxidos de azufre y nitrógeno que en los sistemas de combustión tradicionales se producen y la eficiencia energética es mayor.
- Eliminación de gases producidos en la combustión del carbón a base de inyectar caliza triturada a baja temperatura. La caliza reacciona con los gases obteniéndose yeso y otros productos que se retiran periódicamente de la caldera.
- Usar técnicas de que rebajan la temperatura de combustión. Así se consigue eliminar entre el 50% al 60% de los gases producidos con las técnicas normales.

- Las chimeneas altas no reducen la cantidad de gas emitida pero la dispersan en una zona más grande y la alejan del foco de producción.

Se están desarrollando tecnologías, todavía en fase de estudio, para recoger los gases producidos en la combustión a base de quemas repetidas, o haciéndolos reaccionar con ácido isocianico, o por la adición de fósforo, etc.

Para impulsar la implantación de nuevas tecnologías mas limpias que sustituyan a las muy contaminantes se propone el uso de impuestos o de ayudas, según sea el caso, de forma que a las empresas les compense invertir en la implantación de los procesos más limpios

De entre todos los métodos para tratar los NO_x el más efectivo es la reducción catalítica selectiva (SCR) mediante la cual y en presencia de catalizadores de óxidos metálicos tienen lugar las reacciones que se indican a continuación, en las que los óxidos de nitrógeno son abatidos como N₂ atmosférico.



METODOS DE ABATIMIENTO

1. Control de los SO_x :

Las corrientes de gases que contienen azufre con las que se deben tratar en la industria pertenecen a tres categorías:

- Azufre Reducido (H_2S).
- Corrientes de SO_2 concentradas.
- Corrientes de SO_2 diluidas.

Para cada tipo de emisiones existen igual número de sistemas de control, los cuales son descritos a continuación.

1.1. Métodos de Extracción de Compuestos Reducidos de Azufre (H_2S)

El azufre reducido se encuentra en corrientes de gases en muchos depósitos de gas natural y en muchos subproductos de la refinación del petróleo, además de presentarse en los combustibles derivados de la gasificación del carbón mineral.

Los métodos de extracción de estos compuestos se basan en la extracción de este gas de la corriente de gases, mediante métodos de absorción en medios líquidos, para su posterior separación de la mezcla.

1.1.1. Absorción y Separación de Gas:

La forma más expedita para separar un compuesto gaseoso de una mezcla de gases es a través del proceso de absorción y separación. Sin embargo, esto sólo se puede aplicar si es posible hallar un solvente líquido en el cual el componente gaseoso que se desea extraer de manera selectiva sea mucho más soluble que los otros componentes de la corriente gaseosa de ingreso.

El sistema es mostrado en la figura 1:

Figura 1: Diagrama de Flujo del Equipo de Absorción y Separación de H_2S en una corriente gaseosa.

Clave de la figura

ABS-01 : Absorbedora de gas - líquido.

IC-01 : Intercambiador de Calor

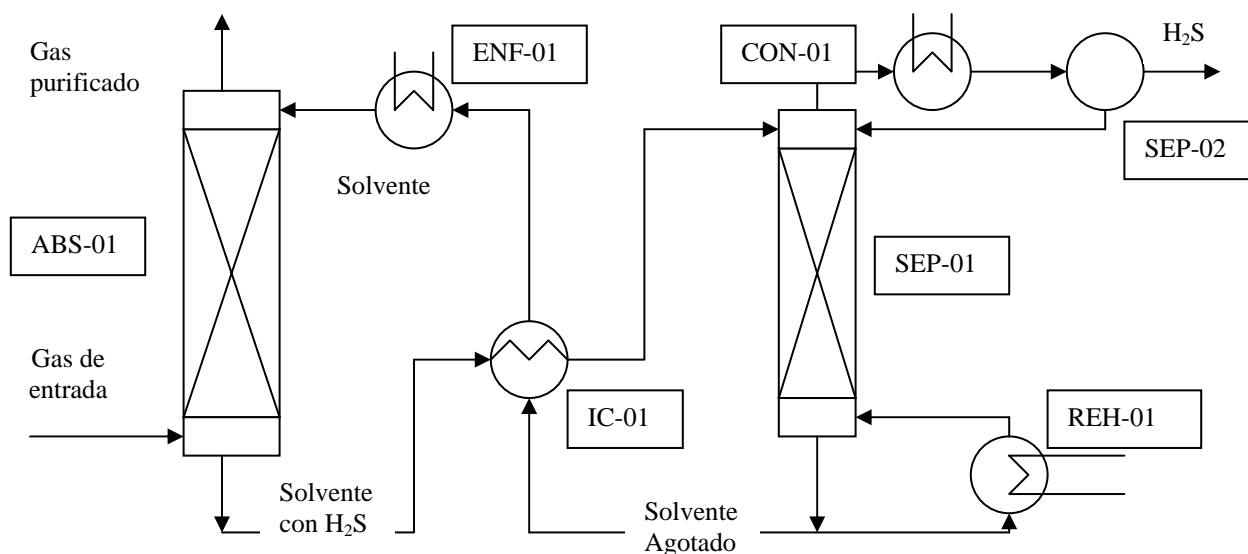
REH-01 : Rehervidor del solvente agotado

SEP-01 : Separador de Solvente con H_2S .

SEP-02 : Separador Gas-Líquido.

CON-01 : Condensador del líquido solvente.

ENF-01 : Enfriador del solvente.

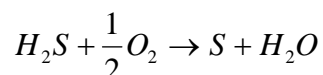


El procedimiento de funcionamiento es el siguiente: El gas de alimentación entra a la absorbidora, que es una columna vertical en que el gas entra por abajo y el líquido solvente desde arriba (a contracorriente del gas). Dentro de esta columna se encuentran casquetes de burbujeo, bandejas perforadas o empaquetaduras para fomentar el buen contacto entre las especies. En el momento de que el gas ha alcanzado el nivel superior de la columna, la mayor parte del H_2S está disuelto en el solvente; así, el gas limpiado pasa hacia la atmósfera o para otro proceso posterior. El solvente cargado con H_2S pasa a la separadora, la cual opera a una temperatura más alta o una presión más baja. En estas condiciones de la separadora, la solubilidad del gas en el líquido baja de modo de que el gas sale de la solución. Este gas se enfría y se envía hacia almacenamiento o algún otro uso posterior. El solvente renovado se envía de regreso a la columna absorbidora.

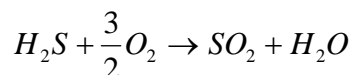
Para el diseño de las columnas, las variables básicas son la elección del reactivo selectivo que se quiere usar, la presión del sistema, los flujos del gas y del líquido, la velocidad del gas en la absorbidora y la cantidad de contacto líquido-gas necesario para la separación. El solvente más utilizado en este caso es agua pura.

1.1.2. Extracción del azufre de los hidrocarburos:

Una vez que se ha separado el H_2S de los gases de emisión, puede ser reducido hacia la formación de S elemental, la cual es dispuesto en terraplenes, mediante la ecuación:



pero en algunas ocasiones esta reacción se degrada y logra la formación de SO_2 :

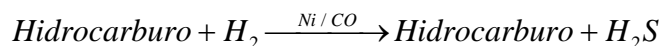


a causa de una oxigenación excesiva.

Los terraplenes de azufre se vende industrialmente para la producción de ácido sulfúrico en la industria. Sin embargo, el ácido sulfúrico existe ya en grandes cantidades, dados los procesos de producción a partir del control de emisiones de SO_2 que se describirán más adelante.

En el mismo contexto, el azufre elemental también puede ocasionar problemas de emisiones. El azufre elemental que se encuentra en los hidrocarburos, en especial en el gas natural y los derivados del petróleo, los cuales cuando combustión producen SO_2 que se emite a la atmósfera. El gas natural no tiene un porcentaje alto de azufre; en cambio, los hidrocarburos del petróleo si lo tienen y en proporciones importantes (hidrocarburos “agrios”).

La única manera de poder limitar las emisiones de óxidos de azufre de estas fuentes es realizando una desulfuración catalítica, en la cual se extrae la mayor parte del azufre del combustible mediante la reacción:

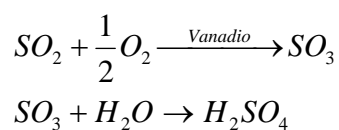


Estas corrientes de salida en la reacción son controladas en los procesos de absorción y separación del gas, descritos más arriba. En estos sistemas se extrae el Azufre elemental, el cual es inocuo e inerte.

En las refinerías donde se producen estas reacciones, generalmente intervienen factores como la presencia de nitrógeno en la planta, lo cual hace que además de H_2S , se produzca NH_3 , lo cual hace que este sistema de control sea un poco riesgoso.

1.2. Extracción de SO_2 de los gases ricos de desecho

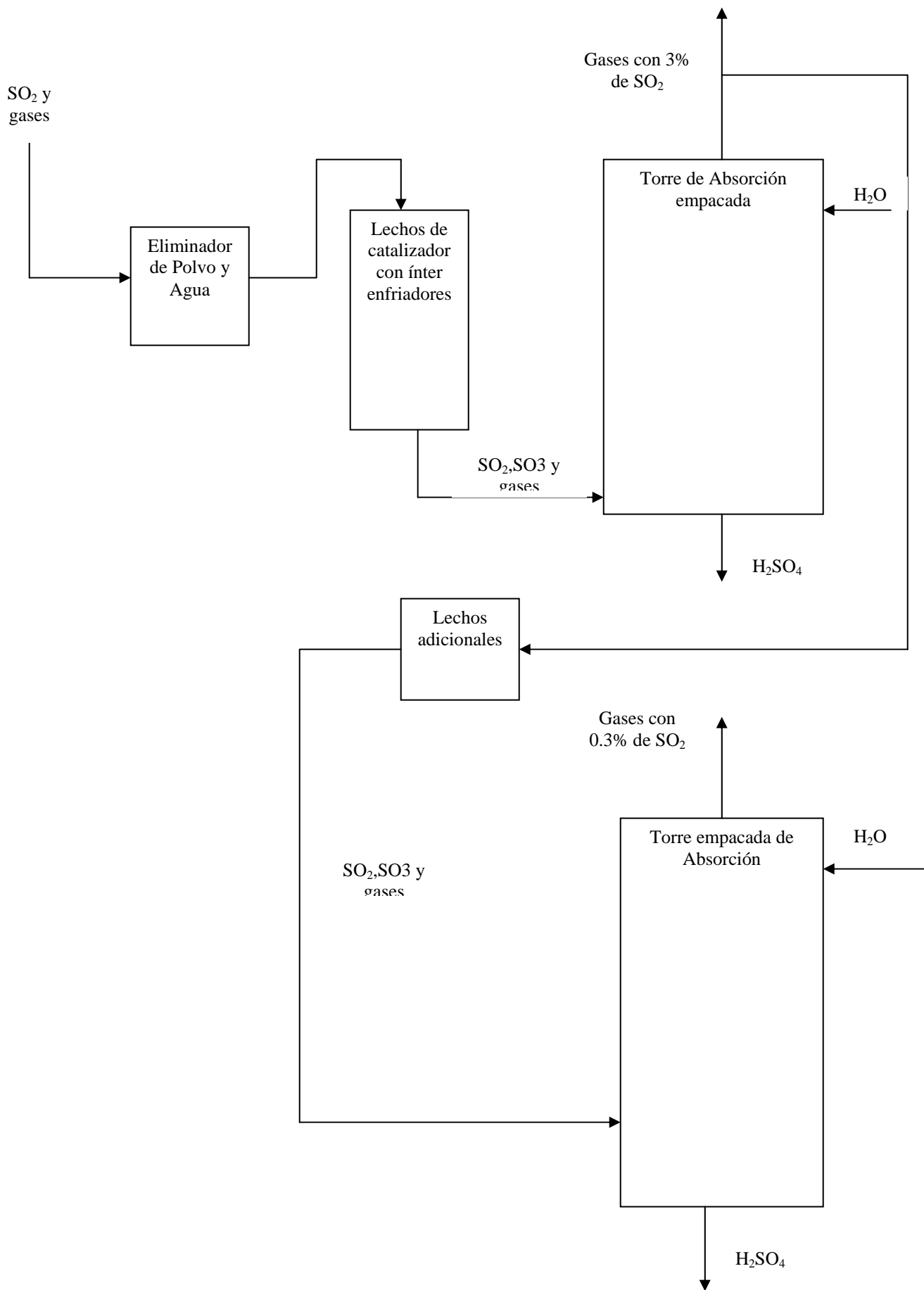
Cuando las concentraciones de SO_2 en los gases de escape varían de un 2 hasta un 12%, su tratamiento es económico y se basa en las siguientes reacciones :



Estas reacciones son exotérmicas y de equilibrio, lo cual hace que su conversión sea mejor en temperaturas bajas que en altas. Es por esta razón que las reacciones de oxidación se tratan de realizar en convertidores de poco tamaño y de escaso tiempo de residencia con intercambiadores entre ellos, de modo de bajar las temperaturas de reacción de cada fase, y lograr la mayor conversión.

Una descripción del proceso se describe en la figura siguiente:

Figura 2 : Diagrama de una planta de ácido sulfúrico de doble absorción.



La gran ventaja que posee este sistema es que no se requiere de una torre de desorción de ácido, ya que es este el producto que se puede utilizar. Las plantas de ácido son tan numerosas en el mundo que es prácticamente el solvente químico más barato del mundo. Sin embargo, existen problemas con su distribución y comercialización por lo corrosivo que es. Su principal utilización radica en la producción de fertilizantes de fosfato.

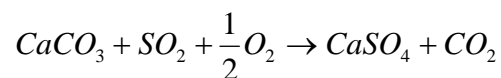
Finalmente, una gran ventaja de estos procesos es que las plantas son autotérmicas, es decir, que no requieren de energía del exterior del sistema para producir el ácido, lo cual abarata los costos de producción del ácido.

Las fundidoras de cobre o de otros metales son las industrias que utilizan estos métodos de control de forma extensiva.

2.1.3. Extracción de SO₂ de los gases pobres de desecho

Las grandes plantas de generación de electricidad, donde se consume tanto carbón como petróleo diesel en sus procesos productivos, son aquellas que producen la mayor parte de las emisiones de SO₂ en las grandes ciudades. Sin embargo, estas emisiones sólo contienen un porcentaje de SO₂ cercano a un 0.1% o 1000 ppmv, lo cual es muy bajo para realizar un control de emisiones bajo sistemas de producción de ácido.

El procedimiento que se realizan en estos casos consta básicamente de lavar los gases de desecho con piedra caliza, la cual se rige por la reacción:



Sin embargo, implementar este sistema tiene algunos problemas: primero que nada, se requiere de una gran cantidad de agua para el proceso de lavar a los gases de desecho con la caliza molida. Por otro lado, la corriente de salida de agua estará saturada con SO₂, lo cual si se envía de regreso a la fuente, puede ser dañina para el ecosistema en cuestión, agregando el hecho de que el anhídrido sulfuroso también se puede emitir desde la superficie de los ríos.

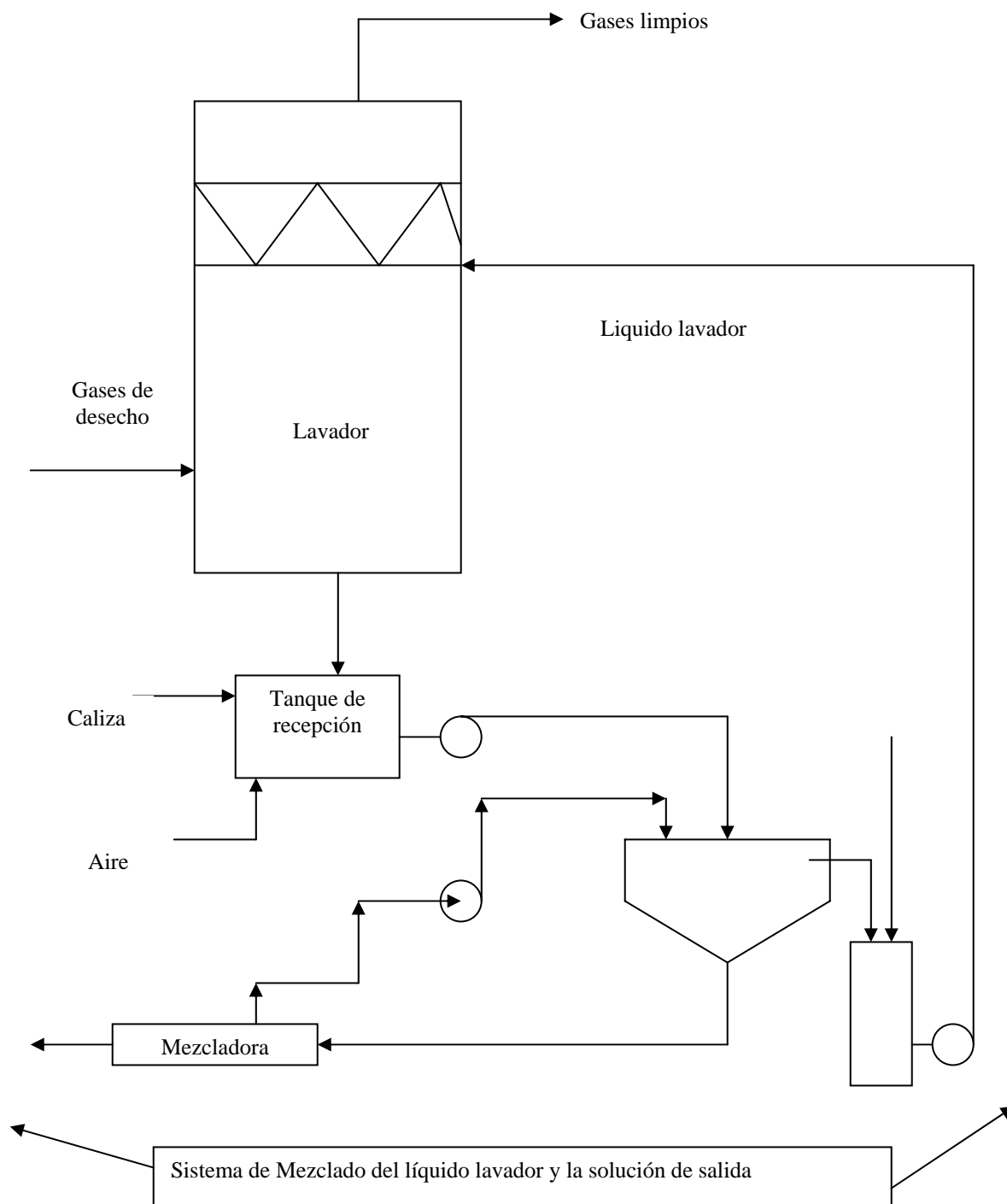
Una de las soluciones de este problema es añadir al agua un reactivo que incremente la solubilidad del gas que se extrae, de modo de utilizar pequeñas cantidades de agua.

Otro problema que surge es el problema de la solubilidad de otros gases en las condiciones de operación, se puede observar que el CO₂ también tiene una reacción de formación de bicarbonato similar a la reacción de carbonato de sodio, además de ser casi 3 veces más soluble en agua que el dióxido de azufre.

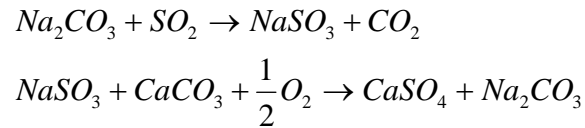
Sin embargo, lo único que diferencia el proceso es la formación de ácido, la cuales más fuerte en el caso del azufre.

Los equipos más frecuentemente usados son los mostrados en la figura 3:

Figura 3: Un lavador de Alcalí-Doble



En la figura 3 intervienen 2 sistemas de bases, donde una de ellas es la caliza y el otro logra la regeneración de la mezcla con el ingrediente extraído, que en este caso es el NaOH.. Las reacciones que ocurren son del tipo:

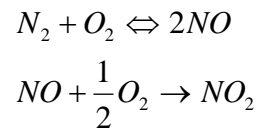


así, de esta manera se regenera el bicarbonato de sodio y se precipita el calcio, el cual es retenido en terraplenes.

Existen algunos otros sistemas de extracción , tales como, los procesos donde se utiliza la caliza de forma seca, sin contacto con el agua, y sistemas mixtos, los cuales tienen características similares y opciones de retención del SO₂ similares, al igual que la tasas de captura.

2. Control de los NO_x:

Los óxidos de nitrógeno se forman a partir de la siguiente reacción:



estas reacciones se producen a altas temperaturas, que son las cuales se trabajan en la mayoría de las combustiones industriales, incluyendo a los procesos de emisiones de los automóviles. Además, estas reacciones son independientes de los combustibles usados, ya que el nitrógeno y el oxígeno que participan provienen del aire utilizado para la reacción, con lo cual reducir las composiciones de estos componentes en los procesos sólo se logra disminuyendo la razón entre ellos., que tiene implicando para la formación de CO y VOC, con lo cual todo es un círculo vicioso.

Existen 2 tipos principales de control de los óxidos de nitrógeno , que intervienen en la combustión sin alterar los productos de la misma reacción, sino el evento de la producción de los óxidos; estos son:

- Métodos de Control de la combustión.
- Métodos de Tratamiento Posterior de los productos de la Combustión.

2.1. Métodos de control de la Combustión:

Este método consiste básicamente en el control de la reacción de combustión, realizándola en 2 o más etapas, de tal forma de no producir las condiciones para las cuales los NO se produzcan. Este método generalmente es el que resulta más económico, pero igual requiere de más energía, para enfriar la mezcla.

2.2. Métodos de Tratamiento de los Productos de Reacción

Cuando ya se sabe que existen emisiones de NO, existen procesos en los cuales los gases de emisiones son hechos pasar por filtros catalíticos, los cuales generalmente además controlan los COV y el CO. Algunos filtros realizan reacciones con los NOx y los convierten en otras sustancias de uso industrial, como son los casos de los ciclos de amoníaco y de ácido nítrico.

3. Ejemplos de Tipo Industrial:

3.1. SCR (Selective Catalytic Reduction)

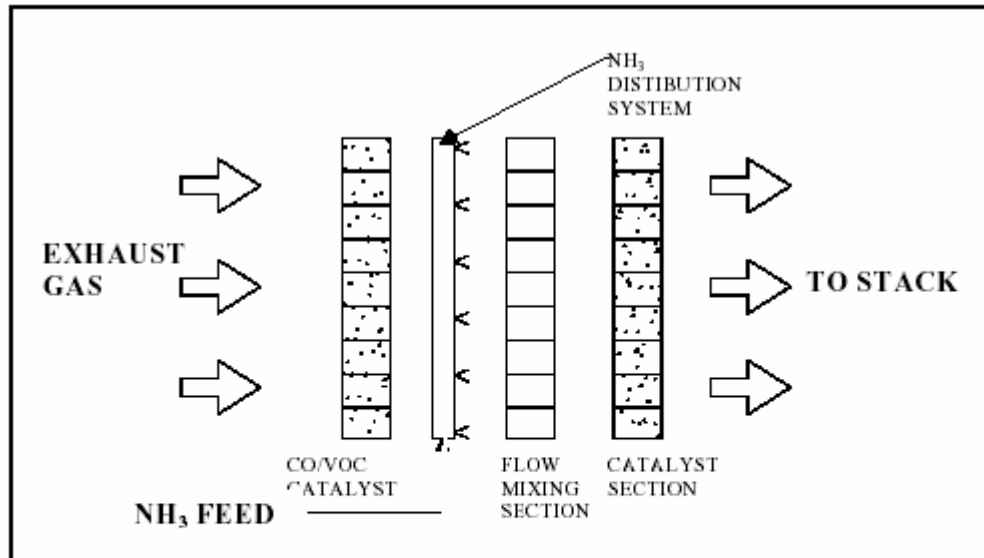


Figure 1 – Typical SCR NO_x Abatement System

SCR es un sistema de control de emisiones de NO_x, en el cual se tratan los gases de combustión de la planta mediante un lecho de amoníaco (NH₃), donde se capturan los óxidos de nitrógeno y se realiza reacciones donde se transforman el amoníaco con el óxido en nitrógeno y oxígeno elemental, que son expulsados por al chimenea. Sin embargo, para realizar esto se requiere de una gran cantidad de amoníaco, lo cual provoca en vez de una emisión de NO , una gran emisión de amoníaco en forma de polvos en suspensión. En vista de ello, este método se ha dejado de usar en las industrias de los EEUU. Su efectividad es la de reducir hasta 5 ppmv las emisiones de 15 a 20 ppmv.

3.2. SCONOx:

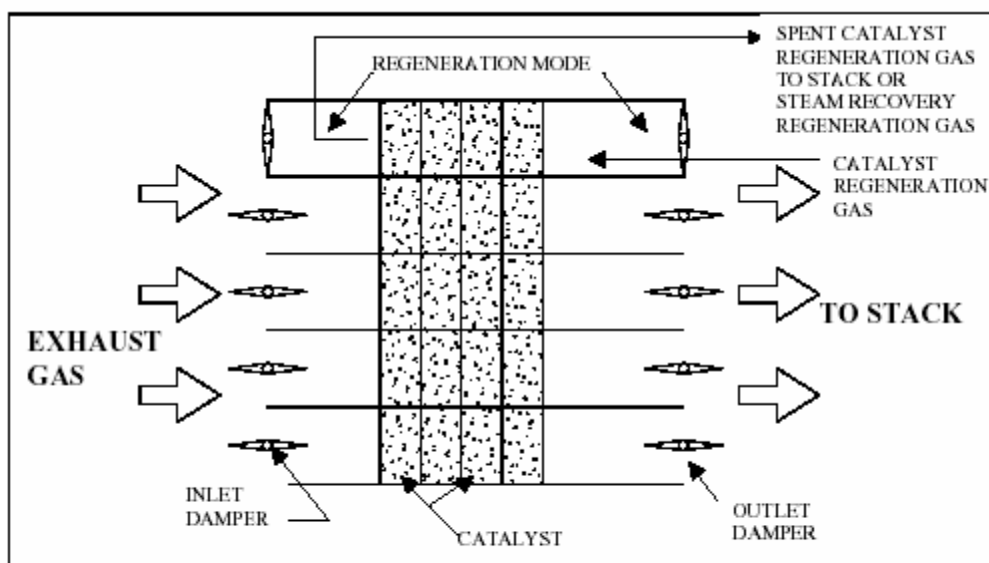
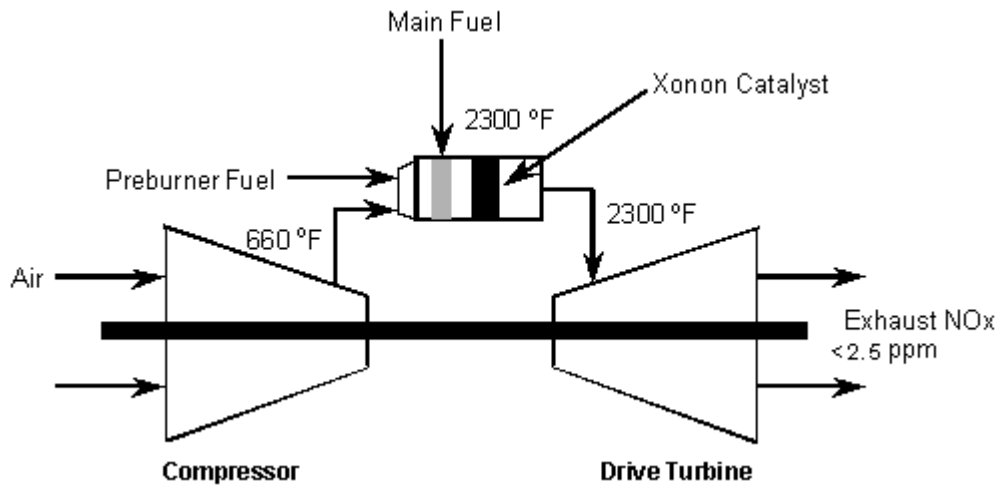


Figure 2 – Typical SCONOx™ NOx Abatement System

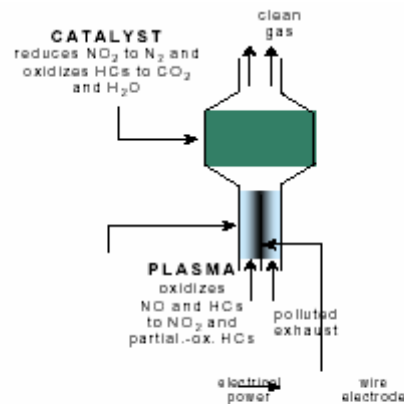
Este sistema es muy parecido al anterior, pero con la diferencia de que los procesos de conversión de los óxidos de nitrógeno se realizan a través de un catalizador que no contiene amoníaco. Junto con ello, también este sistema logra un efecto control de los COV y el CO. Su tasa de emisión logra que se reduzca hasta 1.5 ppmv emisiones de NOx que contienen hasta 15 ppmv. El único problema radica en el hecho de que su regeneración es mediante flujos de gas Hidrógeno, lo cual encarece su implementación.

3.3. XONOX:



Este sistema de control de NO_x trabaja con la temperatura de combustión. Este sistema realiza un descenso en la temperatura de combustión en la cual logra que entre los residuos de la combustión aparezcan casi 2.5 ppmv de NO_x. Esto lo logra calentando el combustible antes y mezclarlo con el aire superseco y logrando así manejar la temperatura de ignición y con ello, la producción de los residuos. Es un buen método y exitoso en el campo de las grandes industrias de los EEUU.

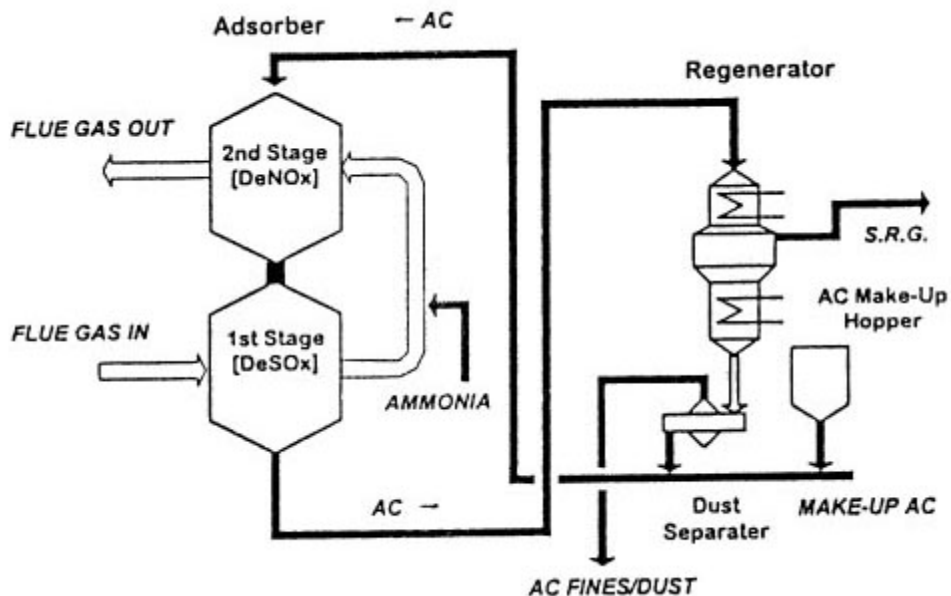
3.4. Plasma-Assisted Catalytic Control of NO_x



Schematic of Plasma-Assisted SCR Process

Este sistema es muy similar al de SCR, con la diferencia de que no requiere amoníaco para sus procesos,. En la parte inferior existe un plasma no térmico, el cual oxida el NO y los hidrocarburos hacia NO₂ y hidrocarburos oxidados, los cuales en el proceso de catálisis se convierten en CO₂, N₂ y agua, los cuales son fácilmente removibles.

3.5. DESOX:



Este sistema implementa un completo sistema de control de los SOx y los NOx. En la primera fase, mediante carbón coke, se logra la absorción de SOx y la formación de ácido sulfúrico, mediante los métodos descritos en las partes anteriores. En la segunda zona, el NOx es tratado mediante la incorporación de amoníaco en el sistema, el cual produce la producción de N₂ y O₂. Este sistema mixto es único en sus clase y se encuentra en una empresa japonesa en Tokio.

DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

En el presente informe se describen los procedimientos que existen en la actualidad para el control de los óxidos de azufre y de nitrógeno. Estos métodos no son únicos y generalmente existen métodos combinados de control de emisiones.

Sin embargo, la mayoría de estos métodos no son muy económicos; es más, lo que más producen a la empresa son problemas con otros residuos, como es el caso de los terraplenes y el ácido sulfúrico. Este problema hace que las empresas siempre traten de buscar los métodos más económicos de control para las emisiones, lo cual generan más emisiones pero de otros contaminantes, como es el caso de COV y CO.

Nuestra tarea en el futuro como ingenieros es diseñar procesos limpios que logren optimizar los recursos y que controlen nuestras emisiones atmosféricas, dadas las nefastas consecuencias que se pueden manifestar con las emisiones de estos graves contaminantes, que están relacionados fuertemente con la producción de lluvia ácida, la eutrofización y la formación de ozono.

BIBLIOGRAFÍA

1.- [http:// asme.pinetec.com/rjpgc2000/data/pdf/.pdf](http://asme.pinetec.com/rjpgc2000/data/pdf/.pdf)

SCONOXth-Ammonia Free Nox Removal Technology

2.- <http://www.emerachem.com/PDF/SCONOX-white%paper-09.19.02-ber-hw.PDF>

Nox Abatement Technology for Stationary gas Turbine Power Plants

3.- http://www.codelco.com/buscador/fr_buscador.asp

Ambiente y Comunidad 2002 Codelco

4.- <http://www.gracedavison.com/products/additive/desox.htm>

DESOXth Catalytic Sox Control

5.- “Elementos de control de la contaminación del aire”, de Nevers. Capítulos 11 y 12. Editorial Mac Graw-Hill