

REDUCCIÓN DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

ÍNDICE DE MATERIAS

2. REDUCCIÓN DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO	23
2.1. Formación de óxidos de nitrógeno en la combustión de combustibles fósiles	23
2.1.1. Formación de NO _x térmico	25
2.1.2. Formación de NO _x del combustible	25
2.1.3. Formación de NO _x súbito	27
2.1.4. Formación de NO ₂	27
2.1.5. Formación de N ₂ O	28
2.2. Tecnologías para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno	29
2.2.1. Medidas primarias para la reducción de emisiones de NO _x	30
2.2.1.1. Combustión con bajo exceso de aire	31
2.2.1.2. Reducción del precalentamiento del aire	32
2.2.1.3. Inyección en etapas de aire en la caldera	32
2.2.1.4. Recirculación de gases de combustión	36
2.2.1.5. Combustión escalonada	37
2.2.1.6. Inyección de agua o vapor	40
2.2.1.7. Quemadores de bajo NO _x	42
2.2.2. Medidas secundarias para la reducción de emisiones de NO _x	54
2.2.2.1. Reducción catalítica selectiva (SCR)	54
2.2.2.2. Reducción selectiva no catalítica (SNCR)	60

2. REDUCCIÓN DE EMISIONES DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

2.1. Formación de óxidos de nitrógeno en la combustión de combustibles fósiles

El término general de los óxidos de nitrógeno engloba desde un punto de vista formal los siguientes compuestos: NO, NO₂, N₂O₂, N₂O₄, N₂O, N₂O₃ y NO₃, siendo éste último inestable. Los principales óxidos de nitrógeno emitidos durante la combustión de combustibles fósiles son, el óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido nitroso (N₂O). El término NO_x se aplica solo a los dos primeros, debido a su presencia mayoritaria y facilidad de transformación mutua en presencia del O₂ del aire. El óxido nítrico es un gas incoloro y no inflamable, pero inodoro y tóxico. El dióxido de nitrógeno, es un gas pardo rojizo, no es inflamable pero si tóxico y se caracteriza por un olor muy asfixiante. El óxido nitroso es un gas incoloro, con aroma y sabor ligeramente dulce.

A la temperatura ambiente el oxígeno y el nitrógeno tienen poca tendencia a reaccionar entre sí, puesto que su reacción de formación es extremadamente endotérmica. La energía necesaria sólo está disponible a temperaturas altas, como las generadas en los procesos de combustión (de 1300 a 2500 °C). Incluso a tales temperaturas únicamente se producen cantidades muy pequeñas de NO, pero tienen importancia en términos de atmosférica.

En general podemos decir que el tiempo de residencia de los gases en la zona de combustión, así como la temperatura de la llama, y la concentración de oxígeno determinan la cantidad de NO que realmente se forma.

Si el efluente de la combustión se enfría lentamente a medida que es emitido, el NO se convertiría en O₂ y N₂. Sin embargo, en la mayor parte de los equipos de combustión, una fracción importante de la energía térmica de los productos gaseosos se cede rápidamente ya bien por la conversión en trabajo o por transferencia de calor. Bajo tales circunstancias el NO permanece en los escapes a baja temperatura, pues no tiene tiempo de descomponerse.

El NO₂ aparece debido a la reacción del NO con el O₂, pero esto tan sólo sucede a bajas temperaturas (menos de 150 °C); así pues se encuentra muy poco NO₂ en la mezcla gaseosa a temperaturas de combustión y podemos decir que el 90 % del total de NO_x que se emite es NO.

Una vez en la atmósfera, tanto el NO como el NO₂, entran en un conjunto de reacciones fotoquímicas que desembocan en el aumento de la concentración de NO₂, y en una disminución de la de NO. Dichas reacciones forman parte del ciclo fotocíclico del NO₂, en el cual, con la participación del O₂ atmosférico y de la energía del sol, se produce la circulación del NO₂. En este proceso las concentraciones de NO y NO₂ no varían sino fuera por la existencia de reacciones competidoras que implican a hidrocarburos y que traen como resultado la formación de compuestos perjudiciales para el medio ambiente como son el “smog” fotoquímico o la lluvia ácida.

Centrándonos ya en los mecanismos de formación de los óxidos de nitrógeno podemos distinguir tres tipos, a los que denominaremos:

NO_x *térmico*: producido por oxidación del nitrógeno contenido en el aire de combustión

NO_x *del combustible*, resultante de la oxidación del nitrógeno contenido en el combustible

NO_x *súbito*, se forma por conversión del nitrógeno molecular en presencia de hidrocarburos, en el frente de la llama.

El tipo de proceso de combustión también afecta a la cantidad de óxidos de nitrógeno emitida. En el caso del carbón, por ejemplo:

- Las emisiones de NO_x son más bajas en las calderas de parrillas móviles, debido a las relativamente bajas temperaturas de combustión
- Las emisiones son más altas en calderas de carbón pulverizado, variando según el tipo de quemador y el diseño de la cámara de combustión
- Las emisiones de NO_x en una caldera en lecho fluido son menores que las producidas en calderas convencionales, aunque las emisiones de N_2O son mayores.

Tabla 10. Mecanismo de formación de los NO_x

Óxidos de Nitrógeno	Lugar de Formación	Mecanismo/Reacción	Factores principales que afectan a la formación del NO
NO Térmico	Llama (zona de pre-reacción)	a) Exceso de O_2 $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ b) Exceso de combustible $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$	- Concentración de átomos de O_2 atómico - Tiempo de residencia - Temperatura ≥ 1300 °C
NO Combustible	Llama	Sobre compuestos de carbono, entre otros, parcialmente desconocidos	- Concentración de O_2 - Tiempo de residencia
NO Súbito	Llama	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}$ $\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}$ $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$	- Concentración de átomos de O_2 en la reacción de combustión - Exceso de aire
NO_2	Llama	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	- Enfriamiento rápido de la reacción de combustión (turbinas de gas)
	Conductos y Chimenea	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	- Temperatura menor de 650 °C - Concentración de O_2 - Tiempo de residencia
	Atmósfera	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$ $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	- Concentración de O_2 - Intensidad de la insolación - Tiempo de residencia - Polución del aire

Por tanto la cantidad de NO_x producido depende fundamentalmente, del diseño y tipo de caldera, de las propiedades del combustible y de las condiciones en que tienen lugar la combustión, como la temperatura, el exceso de aire y el tiempo de residencia.

2.1.1. Formación de NO_x térmico

El mecanismo de reacciones que se producen es conocido con el nombre de Zeldovich, el cual se expone a continuación:



La formación del NO térmico crece exponencialmente con la temperatura y es considerable la cantidad del mismo que se puede generar en presencia de una llama con temperaturas alrededor de los 1500 °C. Del mismo modo, cuando las temperaturas de combustión son inferiores a 1000 °C, las emisiones de NO se reducen significativamente, dependiendo en tal caso, del contenido en nitrógeno del combustible. La conversión es pues favorecida por las altas temperaturas, e intervienen además como condiciones favorables el tiempo de residencia en la zona de llama y la concentración de oxígeno, siendo proporcional la formación de NO térmico a la raíz cuadrada de la concentración de oxígeno.

La formación de NO térmico, es el mecanismo predominante por el que se producen las emisiones de NO_x, cuando se queman combustibles líquidos y gaseosos.

En la práctica la formación de NO térmico en una caldera depende de:

- Parámetros de la combustión (temperatura, exceso de aire, etc.)
- Diseño de la caldera
- Diseño de los quemadores
- Potencia de funcionamiento de la caldera.

2.1.2. Formación de NO_x del combustible

El nitrógeno formando parte de las moléculas del combustible se presenta en los combustibles tipo carbón o petróleo. El contenido medio de nitrógeno del gas natural y los productos petrolíferos ligeros es despreciable, mientras que en los crudos de petróleo oscila alrededor del 0,1-0,5 %. El carbón abarca una gama de contenidos de 0,5-2 %. De este modo es lógico pensar que la formación de NO_x del combustible predomine en el carbón y los petróleos brutos, llegando en los quemadores de carbón pulverizado a constituir del 30-80 % del NO_x producido.

Tabla 11: Nitrógeno químicamente combinado con el combustibles.

Combustible	N ₂ formando parte de las moléculas (% peso sobre basa seca y limpia)
Carbón	0,5 - 2
Biomasa (madera)	< 0,5
Turba	1,5 - 2,5
Fuel-oil	< 1,0
Gas natural	< 0,1

Durante la combustión, una fracción de este nitrógeno contenido en el combustible es liberado y es convertido en la zona de llama en óxidos de nitrógeno y/o N₂. La cantidad de NO formado depende de:

- El nitrógeno contenido en el combustible (materia volátil y en carbono fijo)
- Las características del combustible
- La concentración de nitrógeno del combustible liberada a la fase gaseosa en la zona de llama.
- Los parámetros de la combustión (especialmente el exceso de O₂)
- El diseño de la caldera.

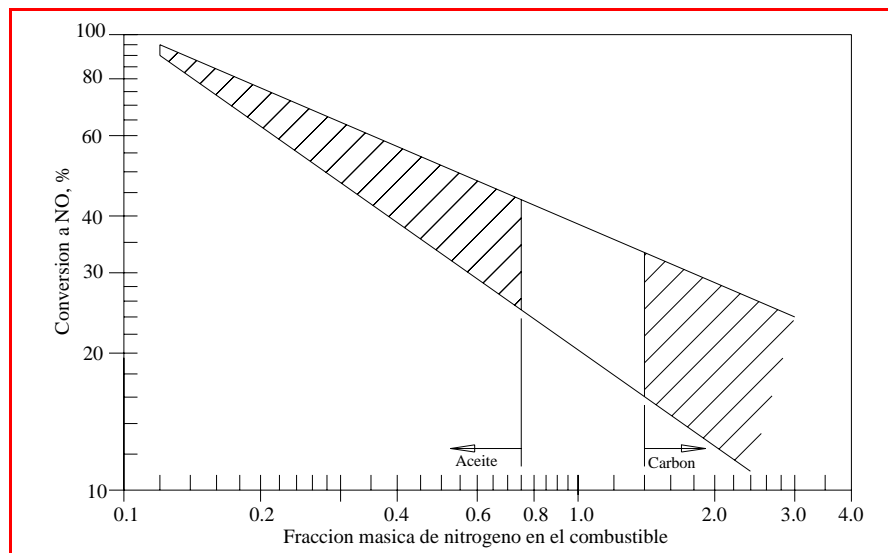


Figura 1. Magnitud de la conversión del nitrógeno del combustible a NO

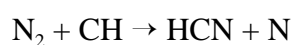
El porcentaje de nitrógeno combustible liberado para convertirse en NO es decreciente con el contenido total en nitrógeno del combustible, como se puede apreciar en la figura 1.

Cuando las condiciones de reacción se desarrollan con altos excesos de oxígeno, predominará la formación de óxidos de nitrógeno.

Bajo condiciones ricas en combustible o cuando el contenido en nitrógeno del combustible es muy alto, las reacciones que producen nitrógeno molecular predominan, resultando un porcentaje de conversión de nitrógeno combustible a NO menor. Esto es debido a que el NO reacciona con algunos radicales, descomponiéndose en nitrógeno molecular. Este mecanismo se puede utilizar para reducir la formación de NO_x, mediante los procesos de inyección de aire y combustible en etapas (air staging y rebuming).

2.1.3. Formación de NO_x súbito

La formación del NO súbito se produce por reacción de nitrógeno molecular con fragmentos de hidrocarburos en el frente de la llama. Los enlaces N=N pueden romperse fácilmente en presencia de radicales CH, CH₂, etc.



El producto HCN es un subproducto del mecanismo anterior, es decir del NO_x del combustible, por lo que se puede entender como una progresión o segunda fase del mecanismo anterior. Este mecanismo es el de menor importancia relativa a la hora de contribuir a la formación de óxidos de nitrógeno.

Como resumen se puede decir que el NO_x se forma en el frente de llama, donde las temperaturas son altas y donde existe una concentración importante de átomos de oxígeno libre. Los factores que son determinantes en su formación y que por ello es necesario cuidar, son el diseño de la caldera, de los quemadores y los parámetros de combustión.

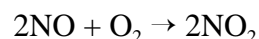
Como la temperatura de los gases de combustión decrece al atravesar la caldera, la formación del NO térmico deja de producirse rápidamente debido a que la reacción de formación es fuertemente endotérmica. La concentración de radicales necesarios para la formación de NO_x del combustible también decrece al desplazarse los gases de combustión por la caldera, debido a que se consumen los hidrocarburos por el proceso de combustión. El camino de producción de NO combustible por lo tanto decrece (no tan rápidamente como por el mecanismo de NO térmico) al ascender los gases de combustión por la caldera.

2.1.4. Formación de NO₂

La cantidad de NO₂ observada en la práctica varía entre el 1-5 % del total de NO_x producido, dependiendo del tipo de caldera y la operación. La cantidad exacta producida es importante debido a los efectos negativos que provoca, algunos de los cuales son los siguientes:

- Formación de SO₃
- Oxidación de sulfatos en procesos regenerativos de desulfuración de gases de combustión
- Aumenta la concentración de sales disueltas en las aguas del proceso de desulfuración de humos
- Provoca la formación de humos pardos.

La reacción de formación de NO_2 es la siguiente:



Esta reacción es favorecida termodinámicamente por el descenso de temperatura, como se puede observar en la figura 2.

2.1.5. Formación de N_2O

El mecanismo de formación de este compuesto o sus reacciones de formación no está muy claro, aunque existe alguna hipótesis que apunta hacia unos caminos de reacción bastante complejos.

Aparentemente se forma entre las temperaturas de 800 y 1100 °C en la zona de postcombustión y tiene relación con la cantidad de HCN y NH_3 . A temperaturas superiores a estas, el N_2O es inestable, reduciéndose a N_2 .

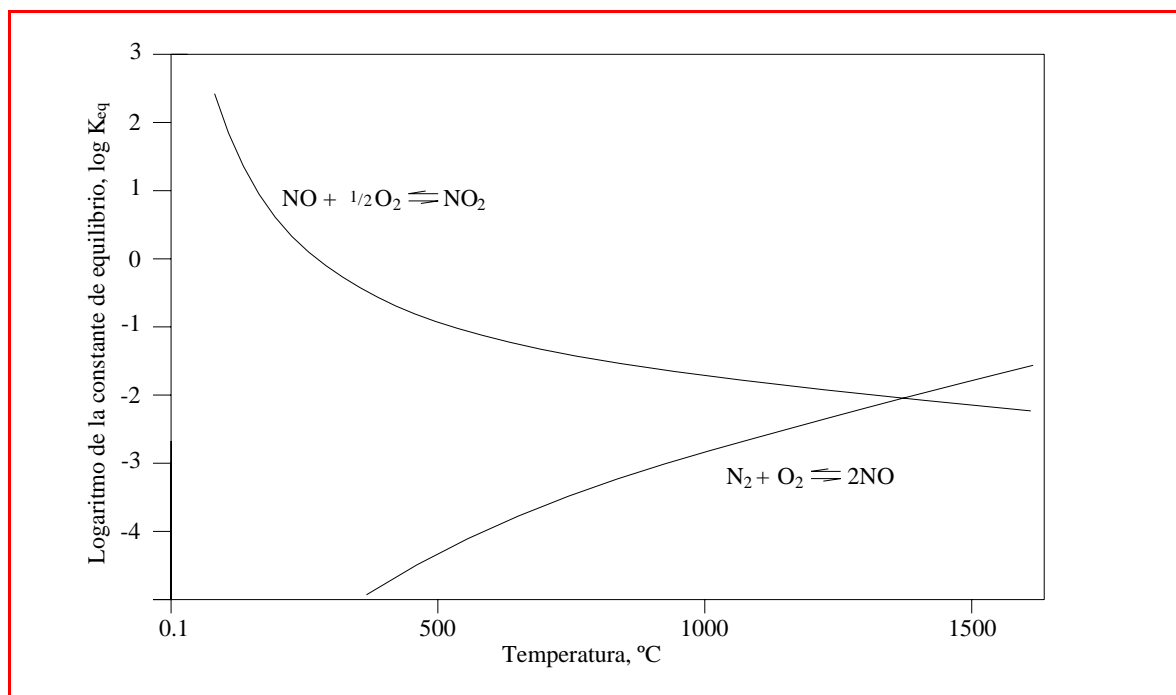


Figura 2. Constante de equilibrio de la formación de NO y NO_2 en función de la temperatura

La cantidad formada en la mayoría de las instalaciones convencionales de combustión, es pequeña, menor de 10 ppm. Esto ocurre porque en la mayoría de las plantas los radicales del tipo HCN son producidos en la zona de combustión, donde las temperaturas son del orden de 1500 °C, a las cuales no se forma N_2O . Al llegar los gases a temperaturas de 800 a 1100 °C, intervalo de formación del N_2O , los radicales HCN necesarios para su formación se han consumido en otras reacciones.

Por lo tanto las emisiones de N_2O son más elevadas en calderas de lecho fluido circulante, burbujeante y presurizado, al tener lugar estos procesos a temperaturas en el entorno de $850\text{ }^\circ\text{C}$.

En experimentos de laboratorio, se ha demostrado que en procesos de Reducción Catalítica Selectiva (SCR), se forma óxido nitroso cuando se alcanza el rango de temperaturas óptimo del proceso.

El N_2O además contribuye al efecto invernadero, como absorbente de radiaciones del infrarrojo térmico en la atmósfera. La vida del N_2O en la troposfera es bastante larga, ya que su interacción con otros gases es mínima. El N_2O se descompone en presencia de ozono, formando NO_2 y NO_3 .

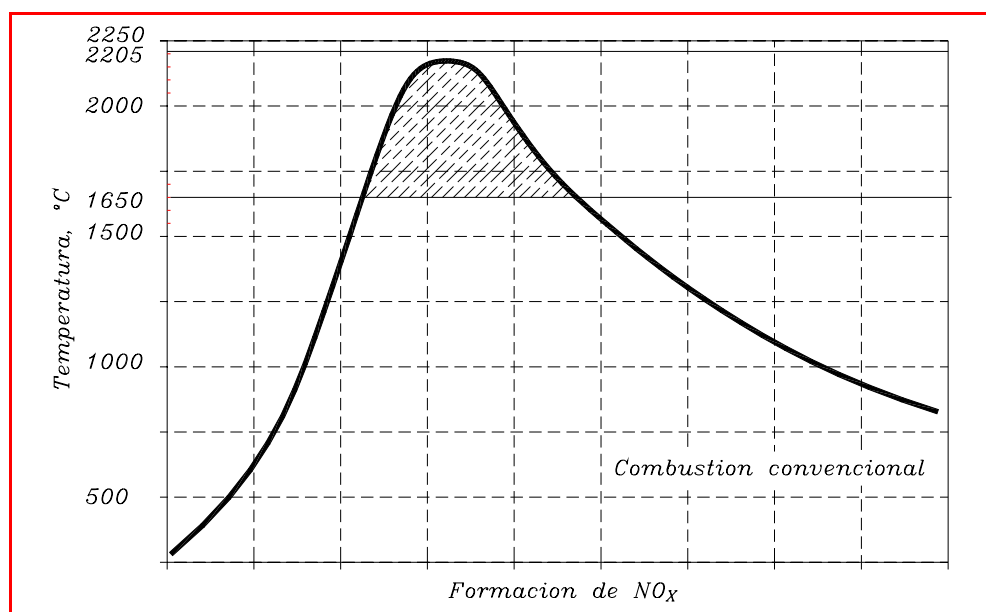


Figura 3. Formación de NO_x a medida que evoluciona la temperatura en la combustión convencional

2.2. Tecnologías para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) formados durante la combustión de combustibles fósiles son principalmente el NO , NO_2 y N_2O . El NO contribuye en más de un 90 % del total de NO_x emitido, en la mayoría de los sistemas de combustión. En teoría hay tres mecanismos diferentes de formación del NO : NO térmico, NO combustible y NO súbito.

Las técnicas para reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno se dividen en primarias y secundarias. Las medidas primarias, han sido desarrolladas para controlar la formación de NO_x en la caldera, mientras que las secundarias son sistemas para el tratamiento de los humos de combustión.

Las medidas primarias necesitan tomar en cuenta los diferentes mecanismos de formación

además de los principales parámetros de NO_x :

- Temperatura de combustión
- Contenido de O_2 en la zona de combustión
- Tiempo de residencia del nitrógeno en la zona de alta temperatura
- Contenido en nitrógeno del combustible.

Las medidas básicas para evitar la formación de NO_x térmico pasan por la reducción de las temperaturas máximas, del tiempo de residencia, y de la concentración de oxígeno atómico en zonas de alta temperatura.

Las medidas secundarias para la limpieza de gases de combustión están basadas en reacciones de descomposición del NO por medio de la adición de reactivos (NH_3 y urea principalmente).

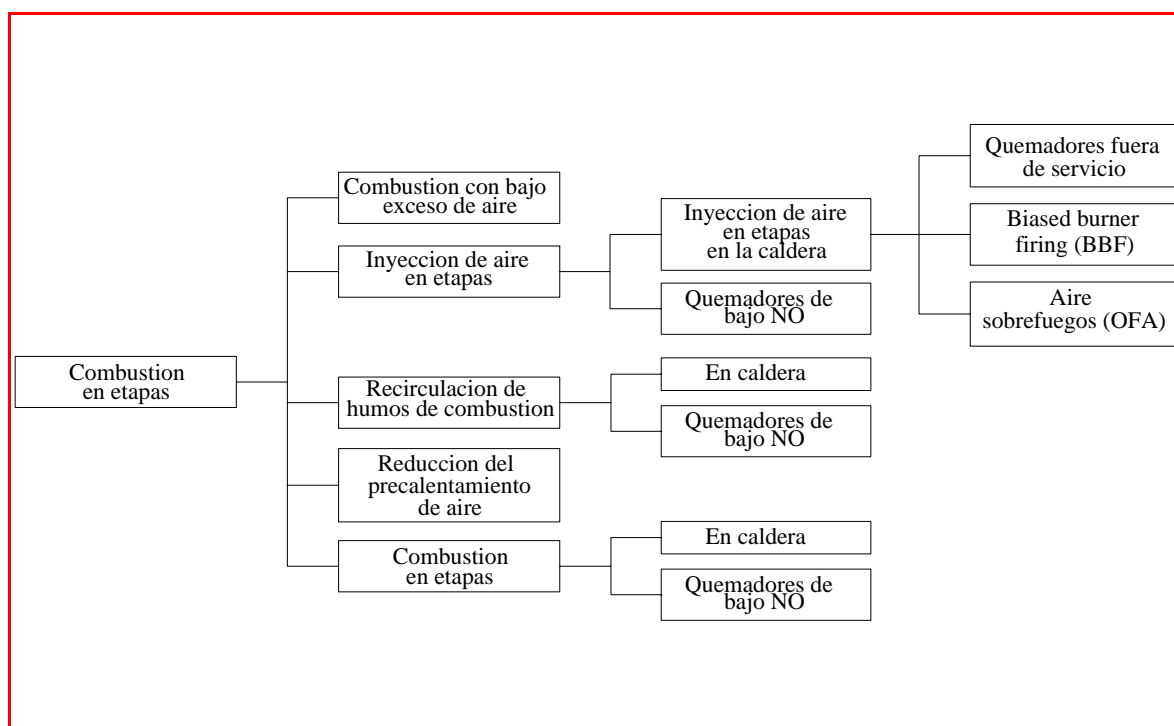


Figura 4. Esquema de las medidas primarias para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno

2.2.1. Medidas primarias para la reducción de emisiones de NO_x

Hay una gran variedad de medidas primarias para reducir la formación de óxidos de nitrógeno en las instalaciones de combustión. Todas estas medidas se basan en la modificación de parámetros de operación (combustión con bajo exceso de aire y reducción del precalentamiento del aire) o de diseño de los sistemas de combustión de las instalaciones [air staging (aire en etapas), reburning (recombustión), quemadores de bajo NO_x , etc.], de tal manera que se reduzca la formación de los óxidos de nitrógeno, o que reaccionen para transformarlos en la caldera antes de ser emitidos. La figura 4 resume estas medidas primarias.

La reducción de NO_x alcanzada mediante estos sistemas no sobrepasa el 50-60 %, de manera que no siempre se cumplen las legislaciones existentes. Además, el efecto de las medidas primarias depende en gran medida de la capacidad y diseño de la instalación y de las características del combustible, por tanto, no se puede generalizar a cualquier instalación, siendo su implantación muy específica.

Cuando se introducen medidas primarias es importante procurar que las modificaciones en el diseño de la caldera sean lo más pequeñas posibles para impedir un impacto negativo en su funcionamiento, y que no se produzca un aumento en las emisiones de otros contaminantes. Por estos motivos es interesante tener en cuenta los siguientes criterios:

- Seguridad operacional (ignición estable)
- Fiabilidad operacional (para prevenir corrosión, erosión, ensuciamiento, formación de escorias, sobrecalentamiento de tubos, etc.)
- Posibilidad de quemar un amplio rango de combustibles
- Combustión completa (para reducir inquemados en las cenizas, que deben de ser inferiores a un 5 % como condición para poder ser vendidas a cementeras. También es requerida la combustión completa para reducir emisiones de monóxido de carbono)
- Emisiones de contaminantes lo más bajas posibles, por ejemplo impedir la formación de materia con partículas orgánicas (POM), o N_2O
- Impacto mínimo en los sistemas de limpieza de humos
- Bajos costes de mantenimiento.

Los quemadores de bajo NO_x son la medida más común, ya que la modificación necesaria en la caldera es baja, y su precio no es excesivamente alto, en comparación con otras técnicas de reducción de NO_x , logrando reducciones de un 30 - 60 %.

1.2.1.1. Combustión con bajo exceso de aire

La combustión con bajo exceso de aire es una medida operativa simple y fácil de implantar reduciendo la cantidad de oxígeno disponible, en la zona de combustión, al mínimo necesario para que la combustión sea completa, se pueden lograr importantes reducciones en la formación de NO del combustible, y en menor medida de las de NO térmico. Se pueden lograr considerables índices de reducción con esta medida, entorno al 10-45 %, especialmente en instalaciones antiguas, por lo que se ha implantado en gran número de instalaciones de combustión existentes. En general, las instalaciones nuevas están equipadas con sistemas de control que impiden otros ajustes del suministro de aire en la combustión.

Como ventajas de este sistema, podemos mencionar que no se requiere un consumo adicional de energía, y si se opera correctamente, tampoco se detecta una disminución en la fiabilidad de funcionamiento de la instalación de combustión. Por el contrario, al reducir el nivel de oxígeno, la combustión puede resultar incompleta, aumentando la presencia de inquemados de carbono en las cenizas. Además, la temperatura del vapor puede disminuir. Reducir el exceso de oxígeno en la zona de combustión primaria a cantidades demasiado bajas, puede también llevar a la emisión de altos niveles de monóxido de carbono. Los resultados de estos cambios son la disminución del rendimiento de la caldera, formación de escorias, corrosión y combustión

inestable. Otro efecto de esta técnica es la reducción del SO_3 , que puede causar corrosión y ensuciamiento en el calentador de aire y en los dispositivos de control de partículas. Los problemas de seguridad que pueden derivarse del uso de esta técnica cuando no se lleva un estricto control sobre su aplicación, son la formación de incendios en los calentadores de aire y en las tolvas de cenizas, así como un incremento en la opacidad de los humos y un desgaste de las paredes de agua.

2.2.1.2. Reducción del precalentamiento del aire

La temperatura que se alcance en el precalentamiento del aire de combustión tiene un gran impacto sobre la formación de NO_x , ya que un aumento de esta, implica mayores temperaturas adiabáticas de llama y mayores temperaturas de pico en la zona primaria de combustión, lo que deriva en un incremento de la formación de NO térmico. Por este motivo se realizan reducciones en la temperatura a la que se calienta el aire de combustión, especialmente en procesos de combustión a alta temperatura.

A la hora de aplicar este proceso se plantean dos casos. El primero, en algunas calderas, como las de carbón de cenizas fundidas, las cuales requieren altas temperaturas de combustión, por lo que necesitan temperaturas de precalentamiento del aire elevadas para el adecuado funcionamiento de la instalación, por lo que no es adecuada la implantación de esta medida. El segundo caso, en el resto de hogares, trata de disminuir la temperatura de precalentamiento de aire, lo cual implica un mayor consumo de combustible al desaprovechar una mayor porción del calor contenido en los humos de combustión que se elimina por la chimenea. Esto puede contrarrestarse utilizando medidas para la conservación de la energía, aprovechando el calor de alguna otra manera, como el aumento del tamaño del economizador.

2.2.1.3. Inyección en etapas de aire en la caldera

La reducción de las emisiones de NO_x mediante la inyección escalonada de aire (air staging), se basa en la creación de dos zonas de combustión separadas, una zona primaria en la que se induce una falta de oxígeno, y otra zona secundaria con exceso de oxígeno para asegurar que la combustión sea completa. La inyección de aire escalonada reduce la cantidad de oxígeno disponible (un 70-90 % del aire primario) en la zona primaria de combustión. Estas condiciones por debajo de las estequiométricas en la zona primaria, impiden la formación NO del combustible. La producción de NO térmico también disminuye en cierta cantidad, debido a la menor temperatura pico conseguida. En la zona secundaria, se inyecta el aire restante por el exterior de la zona primaria. Con esta inyección se consigue completar la combustión, habiendo desarrollado menores temperaturas en el proceso, que limitan la formación de NO_x térmico.

En calderas y hornos, existen diversas opciones, para llevar acabo la inyección de aire escalonada:

- *Biased burner firing* (BBF): Se usa frecuentemente como una medida para la mejora de emisiones en instalaciones existentes, ya que no requiere grandes modificaciones en la instalación de combustión. Los quemadores inferiores operan en condiciones ricas de combustible, mientras que los superiores lo hacen con un exceso de aire.

- *Burners out of service* (BOOS) o quemadores fuera de servicio: Como la puesta fuera de servicio de alguno de los quemadores no requiere grandes alteraciones en la instalación de combustión, esta medida se usa frecuentemente en instalaciones existentes. Aquí, los quemadores inferiores operan bajo condiciones ricas en combustible, mientras que los superiores no funcionan, solo están inyectando aire. El efecto logrado es similar al del sistema OFA, aunque con menor eficiencia. Los problemas pueden aparecer por la dificultad para mantener la potencia de la unidad, ya que se tiene que conseguir la misma potencia térmica en la caldera, con un menor número de quemadores en funcionamiento. Debido a esto, esta medida generalmente solo se aplica en calderas que quemen gases o fuel-oil.

- *Overfire air* (OFA) aire sobrefuegos: se instalan boquillas de inyección de aire además de las utilizadas para los quemadores. Una parte del aire de combustión se inyecta a través de estas boquillas separadas, que están situadas por encima de la fila superior de quemadores (aire sobrefuegos). Los quemadores operan con bajo exceso de aire, lo cual inhibe la formación de NO_x , y las entradas de aire posteriores garantizan la combustión completa. De la cantidad de aire de combustión que normalmente va a los quemadores, entorno a un 15-30 % se desvía hacia las boquillas de aire. La instalación de los OFA en una caldera de una instalación existente, implica modificaciones en la caja de aire, en los tubos de la pared de agua, para crear los accesos de las boquillas de aire secundario, y la adición de conductos, y compuertas de aire.

La inyección escalonada de aire es una tecnología bien desarrollada e implantada comercialmente tanto en calderas de combustión en pared como en calderas de quemadores tangenciales. En una caldera de combustión en pared, se suelen instalar entradas de aire separadas (SOFA) por encima de la última fila de quemadores, mientras que en calderas de combustión tangencial, se pueden instalar tanto aire sobrefuegos de acoplamiento cercano (CCOFA) como entradas de aire separadas (SOFA). Son de destacar los diseños realizados por Alstom en su sistema de combustión concéntrica de bajo NO_x (low- NO_x concentric firing, LNCFS) para calderas de combustión tangencial. Los sistemas LNCFS I, II, y III, han ido progresivamente proporcionando mayores reducciones de NO_x , a medida que aumentaba la separación del aire sobrefuegos de los quemadores y se iba introduciendo mayor proporción de aire sobrefuegos. Posteriores mejoras en el sistema LNCFS III dieron como resultado el sistema TFS 2000. En general, los sistemas convencionales de inyección escalonada de aire en caldera pueden conseguir reducciones de NO_x entorno a 20-40 % en calderas de carbón de fuegos tangenciales. Los sistemas LNCFS y TFS 2000, pueden desarrollar reducciones superiores a 55 y 60 % respectivamente.

Otro de estos sistemas es el de combustión tangencial de ultra-bajo NO_x (ULNTF) para carbones bituminosos, el cual se caracteriza por una superposición de inyección de aire radial y axial en la caldera. La combustión se realiza en condiciones subestequiométricas. El aire axial se inyecta a través de unas boquillas de OFA en dirección vertical a la caldera. Mientras que la inyección de aire radial se realiza a través de unas boquillas de aire instaladas en los propios quemadores tangenciales, que dirigen el aire hacia las paredes del hogar, creando una zona de alto contenido en O_2 y bajo en CO en las paredes del hogar, que las protege contra la corrosión. La experiencia con la que se cuenta de este sistema es limitada, pero se prevé su aplicación tanto a

instalaciones nuevas como existentes

Las entradas sobrefuegos están instaladas a una distancia considerable sobre la última línea de quemadores (Separated OFA), cuya disposición y dimensiones deben elegirse de tal manera que la distribución del aire a lo largo de toda la sección transversal de la caldera sea la adecuada para mantener una combustión eficiente. Cada quemador individual está formado por una o dos boquillas de combustible, una boquilla para inyección de aire radial sobre las paredes, una boquilla rectangular de aire auxiliar y dos circulares de aire, las cuales también se utilizan como quemadores de fuel-oil en los arranques. Todas las lanzas excepto la de aire radial se dirigen hacia el círculo tangencial.

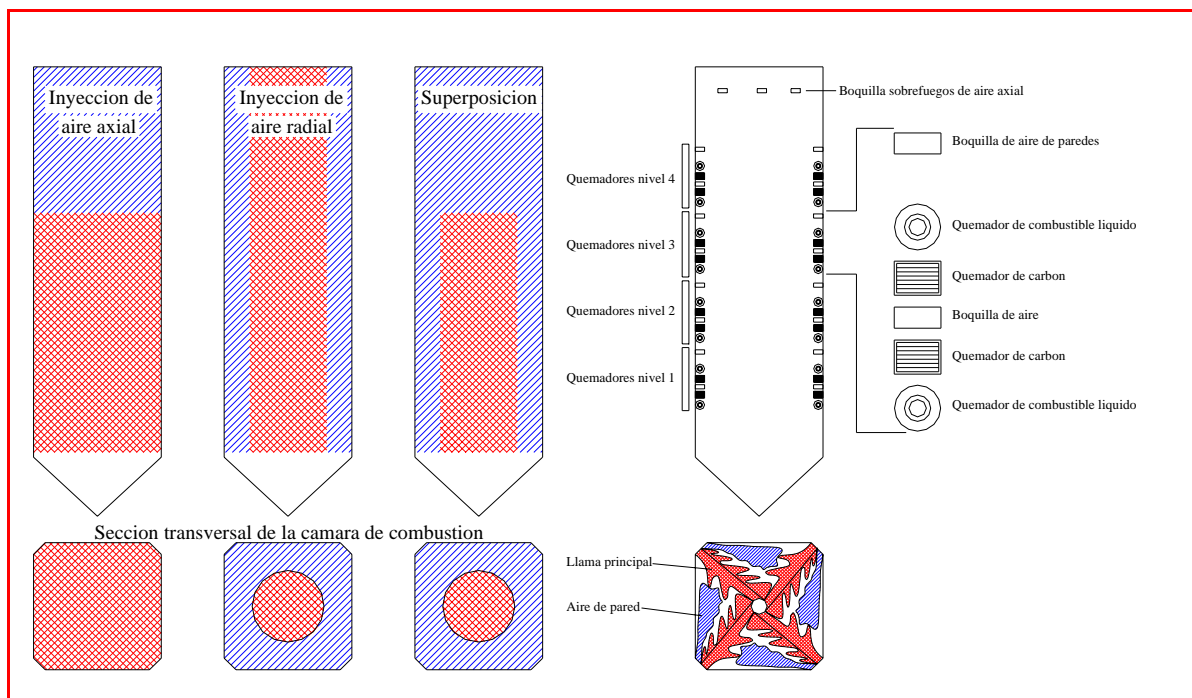


Figura 5. Principio de la inyección combinada de aire axial y aire radial

Las emisiones de NO_x que pueden conseguirse con el sistema ULNTF en función de la estequiometría del quemador se muestran en la figura 6. Cuando la estequiometría del quemador disminuye, las emisiones de NO_x se reducen, siendo los niveles de emisiones más bajos con estequiometrías inferiores a $\lambda = 0,8$. La figura también muestra una comparación entre las emisiones de NO_x de diferentes tipos de quemadores tangenciales y quemadores tangenciales + OFA con los ULNTF.

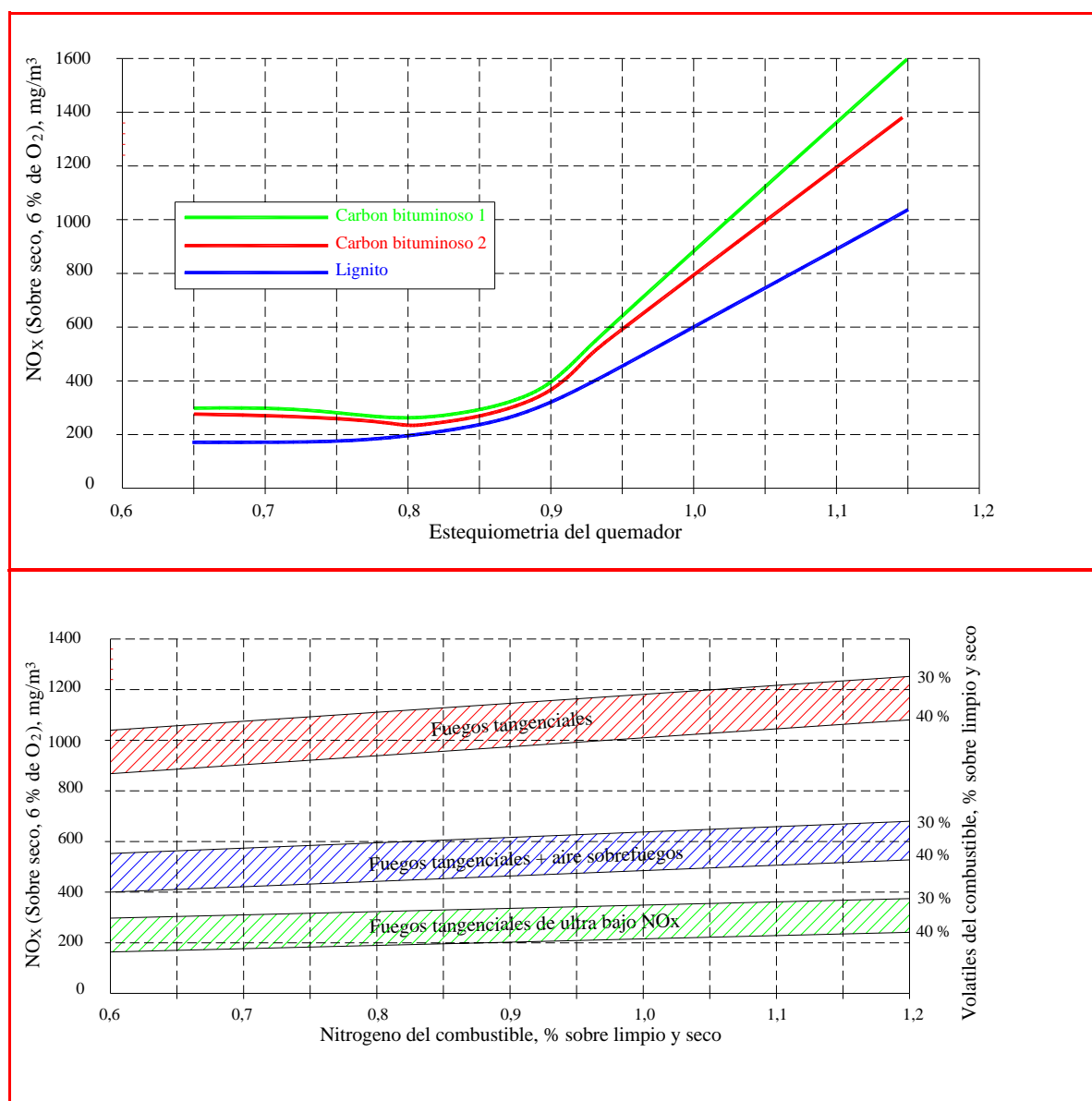


Figura 6. Emisión de NO_x en función de la estequiometría y del tipo de quemadores

Las ventajas de la instalación del sistema ULNTF son, la mejora de la eficiencia del generador de vapor, incremento de la potencia neta producida y el que no conlleva costes operativo s adicionales.

La inyección de aire escalonada no incrementa el consumo de energía en la instalación de combustión, y no tiene efectos negativos en la operación, cuando se aplica apropiadamente.

Las mayores desventajas de este sistema son dos. La primera es la cantidad significativa de CO que puede formarse si las boquillas de aire no están bien situadas. Otro efecto es que puede aumentar la cantidad de inquemados, en al caso de instalación de este sistema en una planta

existente, debido a la reducción del volumen entre el final de la zona de combustión y el primer paquete de tubos intercambiadores de calor.

Esta es una forma muy barata de disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno. A menudo se aplica junto con otras medidas primarias como quemadores de bajo NO_x , por lo que es muy difícil estimar los costes debidos únicamente a la implantación de esta medida. Los costes de inversión de sistemas de quemadores de bajo NO_x (LNB) + aire sobrefuegos (OFA) se sitúan en 12-28 i /kWe , con unos costes totales anualizados de 0,3-0,6 i /MWh producido y 120-250 i /t de NO_x eliminada. Una estimación de un sistema de aire sobrefuegos (OFA), nos da unos costes de 1 millón de i para una caldera de 250 MWt , siendo además el precio de la tonelada de NO_x eliminada de 300-1000 i .

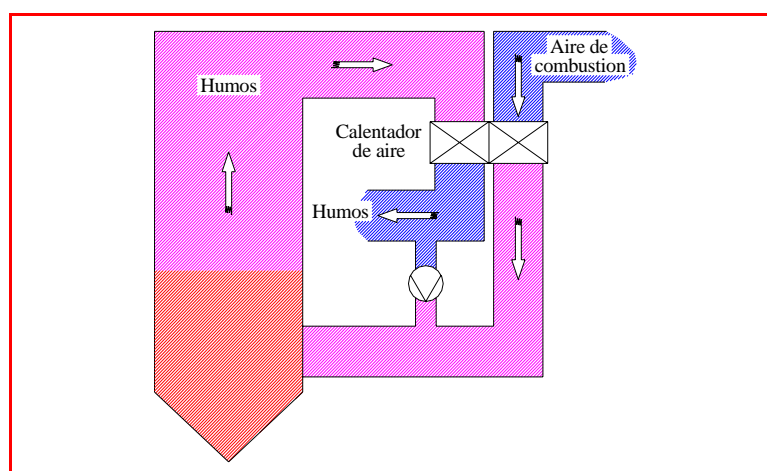


Figura 7. Recirculación de gases de combustión

2.2.1.4. Recirculación de gases de combustión

La recirculación de gases de combustión (FGR) tiene como finalidad reducir el nivel de oxígeno disponible en la zona de combustión, el cual implica a su vez un enfriamiento, que produce un descenso en la temperatura de la llama. De esta forma, se reduce la formación tanto de NO combustible como térmico. La recirculación de los gases para mezclarlos con el aire de combustión, ha resultado ser una medida muy efectiva para la reducción de NO_x en procesos de alta temperatura de combustión, como calderas de cenicero húmedo o cenizas fundidas e instalaciones de combustión para combustibles líquidos o gaseosos.

Como se puede ver en la figura 7, parte de los humos de combustión (20-30 % a temperaturas de 150 $^{\circ}\text{C}$) son extraídos de la corriente principal de gases aguas abajo del calentador de aire, normalmente después de haber realizado la separación de partículas, y se recirculan a la caldera. El gas de combustión recirculado se mezcla con el aire de combustión que va hacia los quemadores, o con el aire de inyección escalonada. Para la recirculación hacia los quemadores, se deben de utilizar quemadores especialmente diseñados para este propósito. Si hay una excesiva cantidad de gases recirculados, se pueden producir algunas limitaciones en la operación, como problemas de corrosión cuando se quema combustible que contenga cantidades

moderadas de azufre, pérdidas de eficiencia debidas al aumento de la temperatura en la chimenea, incremento del consumo de energía de los ventiladores, e inestabilidad de la llama. Por estos motivos, los operadores recomiendan limitar la cantidad de humos recirculados (aproximadamente a un 30 %) y compensar la limitación de reducción de NO_x instalando quemadores de bajo NO_x avanzados.

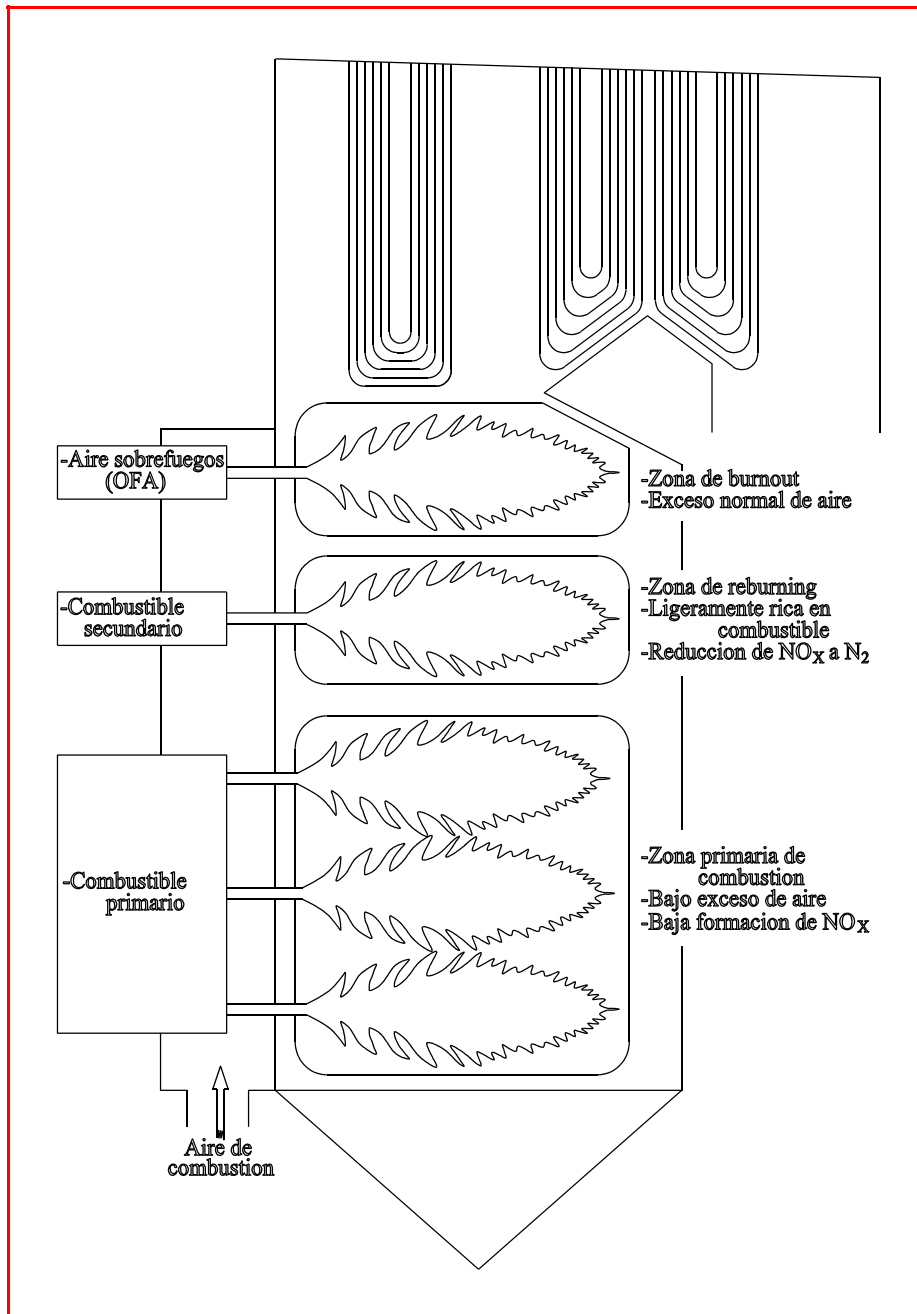


Figura 8. Las tres zonas de combustión y los parámetros más relevantes del proceso de combustión escalonada.

2.2.1.5. Combustión escalonada

El proceso conocido como combustión escalonada o reburning, se basa en la creación de diferentes zonas en la caldera mediante la inyección estratificada de combustible y aire. La finalidad de esta medida es descomponer los óxidos de nitrógeno formados durante la combustión. Como se puede ver en la figura 8, la combustión se puede dividir en tres zonas.

Las tres zonas de combustión son las siguientes:

- En la zona primaria de combustión, el 85 - 90 % del combustible es quemado en una atmósfera oxidante o ligeramente reductora (bajo exceso de aire). Esta zona impide la transferencia del exceso de oxígeno a la segunda zona, el cual podría implicar la formación de más NO_x
- En la segunda zona de combustión (también llamada zona de reburning), se inyecta el combustible secundario en una atmósfera reductora (ligeramente rica en combustible). Aquí se forman radicales de hidrocarburos, que reaccionan con los óxidos de nitrógeno formados en la zona primaria, reduciéndolos a nitrógeno; también se forman otros compuestos volátiles de nitrógeno no deseados, como el amoníaco.

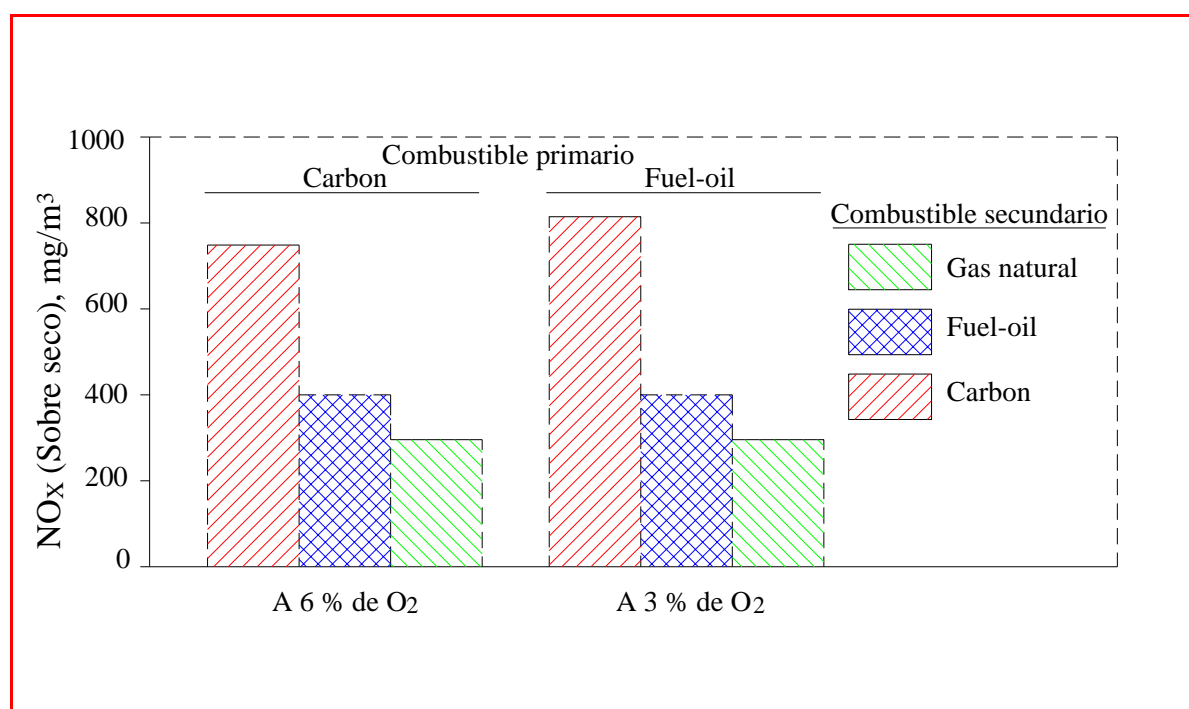


Figura 9. Comparación entre el empleo de carbón, fuel-oil y gas natural como combustible secundario

- En la tercera zona o zona de burnout, situada en la parte más alta del hogar, se inyecta el aire restante para conseguir la combustión completa.

Se pueden emplear diferentes combustibles en la zona secundaria, como combustibles secundarios (carbón pulverizado, fueloil, gas natural, madera, turba), aunque el más comúnmente empleado es el gas natural, debido a sus propiedades, que son su bajo contenido en nitrógeno, facilidad de ignición, alta intensidad energética, ausencia de emisiones de SO_2 y bajas de CO_2 .

La figura 9 muestra las ventajas del gas natural sobre el carbón y el fuel-oil. Cuando se utiliza carbón o fueloil, el nitrógeno está presente en el combustible secundario, lo que conduce a la formación de NO_x en la zona donde hay un exceso de aire normal. Este inconveniente se evita empleando gas natural.

La eficiencia del proceso de reburning depende de varios factores:

- *Temperatura*: la reducción del NO_x en la zona secundaria se ve favorecida con la temperatura, con inyección de combustible secundario entorno a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. La figura muestra el índice de desnitrificación en función de la relación de reburning a diferentes temperaturas
- *Tiempo de residencia*: el incremento del tiempo de residencia en la zona secundaria favorece la reducción de NO_x . El tiempo de residencia debe de estar comprendido entre 0,4 y 1,5 s
- *El grado de aireación de la zona secundaria*: la estequiometría en esta zona debe de estar comprendida entre $\lambda = 0,7 - 0,9$.
- *El grado de mezcla entre los gases de combustión primaria y el combustible secundario*
- *El exceso de aire en la zona primaria*: debe de ser bajo, con una estequiometría del orden de $\lambda = 1,1$.

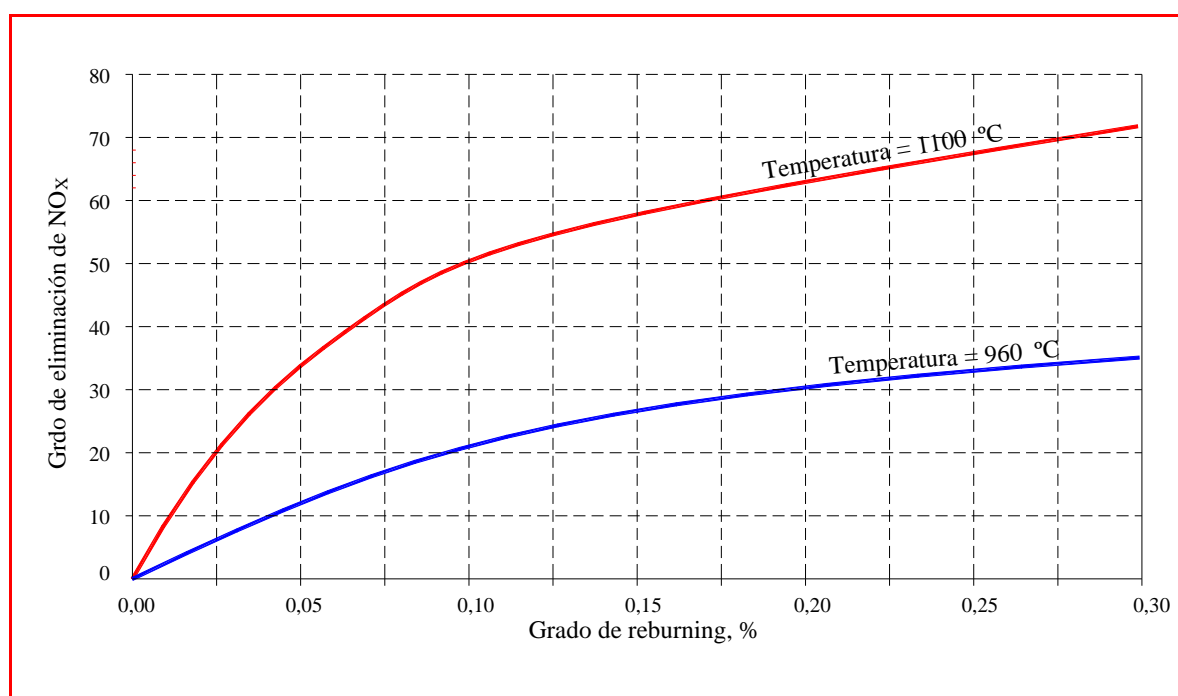


Figura 10. Eliminación de óxidos de nitrógeno en función del grado de reburning

En principio, la combustión escalonada puede aplicarse a cualquier tipo de instalación de combustión, y combinarse con otras técnicas de reducción de óxidos de nitrógeno, como quemadores de bajo NO_x . Esta es una técnica muy atractiva para las nuevas instalaciones, necesita de un gran volumen en el hogar para impedir la formación de inquemados. En

instalaciones existentes es menos interesante, debido al escaso espacio que hay en estas calderas. La combustión escalonada ha sido implantada en muchas instalaciones en todo el mundo

Los mayores problemas de esta técnica se deben a la combustión incompleta. La combustión escalonada, por tanto se adapta mejor a plantas que tengan hogares en los que se puedan conseguir el suficiente tiempo de residencia y tengan disponible el combustible secundario adecuado a buen precio. El gas natural es la mejor alternativa como combustible secundario, por su buena capacidad de ignición y nulo contenido en azufre.

Los costes de la combustión escalonada dependen de la estructura de la caldera y del combustible usado. El empleo de un combustible secundario como el gas natural, hace aumentar los costes, pero por el contrario, libera gran cantidad de calor al proceso y tiene efectos muy positivos en la reducción de otros contaminantes, por lo que puede considerarse como un combustible útil. También hay que considerar para los cálculos económicos otros factores como cambios en el rendimiento de la caldera.

La experiencia ha demostrado que la combustión escalonada no es tan económica como el uso de quemadores de bajo NO_x junto con aire sobrefuegos (OFA), pero sigue siendo una medida adecuada para la reducción de NO_x . Las estimaciones sitúan el coste de inversión de la combustión escalonada con gas natural entorno a 15 $\text{€}/\text{kWe}$. Los costes de operación se estima que sean el doble que los costes de operación para el sistema de quemadores de bajo NO_x junto con (OFA). Los costes anuales totales son de 1,1-2 $\text{€}/\text{MWh}$ producido y de 410-680 $\text{€}/\text{t}$ de NO_x eliminada.

2.2.1.6. Inyección de agua o vapor

La inyección de agua o vapor puede llevarse a cabo mediante la inyección de una mezcla de combustible y agua o vapor, o mediante la inyección de agua o vapor a través de la tobera del quemador, directamente sobre la cámara de combustión. Para evaporar o sobrecalentar el vapor se requiere energía térmica, que se toma del calor de combustión, haciendo así que este calor no caliente la llama, alcanzando menores temperaturas, que permitirán reducir las emisiones de NO_x . Como se puede ver en la figura 11, la reducción de emisiones depende en gran medida de la cantidad de agua o vapor utilizada, siendo necesaria una gran cantidad para lograr reducciones elevadas. En algunas ocasiones el volumen de agua o vapor empleados es mayor que el de combustible quemado. Se consiguen mayores reducciones empleando agua en vez de vapor (para una relación agua-vapor/combustible dado), ya que es necesaria más energía para evaporar el agua (en la práctica aproximadamente el doble que para la cantidad de vapor que consiga la misma reducción de NO_x). La inyección de agua se emplea a menudo cuando no se puede disponer de vapor, mientras que la inyección de vapor se prefiere en ciclos combinados de gas natural, en donde el vapor se extrae de la caldera de recuperación de calor.

El sistema de inyección de agua o vapor se emplea mucho en instalaciones de turbinas de gas y ciclos combinados, sobre todo en las instalaciones de este tipo más antiguas, por su facilidad de aplicación. Normalmente se suele aplicar junto con otras medidas para la reducción de NO_x .

El vapor o el agua inyectado en la turbina de gas necesitan ser de elevada pureza, para lo cual se requiere el uso de plantas de tratamiento de agua, que generarán un efluente líquido, que necesitará ser tratado. Además es necesario inyectar el agua o el vapor a alta presión, entorno a 20 bar o superior. Esto puede reducir la vida operativa de la turbina de gas.

Cuando no sea necesario disminuir las emisiones de CO, se pueden lograr reducciones del orden de 60-80 % de NO_x con la inyección de agua o vapor. Cuando sea necesario limitar las emisiones de CO, los índices de disminución de emisiones alcanzados serán de 40-60 %. Esto porque las emisiones de CO aumentan al disminuir la temperatura de la llama, al contrario que sucede con los óxidos de nitrógeno. La relación vapor-agua/combustible, depende del tipo de turbina de gas, y es de 1-1,2. Con este método las emisiones de NO_x en turbinas de gas se pueden reducir a 80-120 mg/Nm^3 . Estos niveles de emisión dependen de la carga de la turbina.

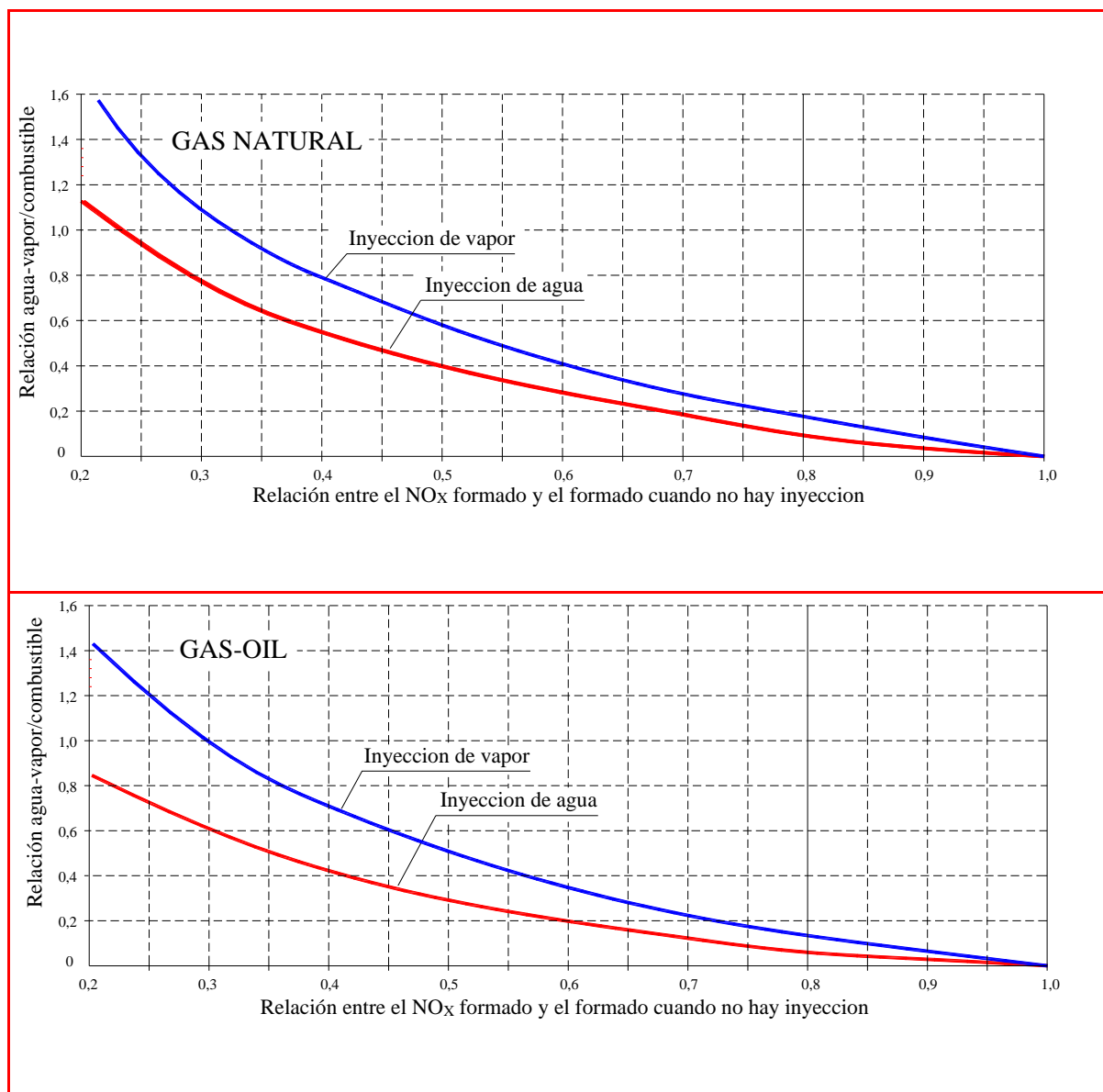


Figura 11. Reducción de la emisión de NO_x con inyección de agua o vapor

La inyección de agua o vapor tiene influencia sobre los parámetros generales de funcionamiento de la turbina, como la eficiencia, estabilidad de la llama y flujo de gases de escape. La inyección de vapor causa mayores pérdidas en la eficiencia que el agua (3-4 % para la inyección de agua). Otras consideraciones a tener en cuenta son los daños que pueden producirse en los materiales por fatiga térmica al inyectar agua o vapor directamente. Estos daños son menores cuando se inyecta una mezcla de combustible y agua o vapor.

El coste de inversión para turbinas de gas existentes con inyección de agua o vapor, puede variar ampliamente. Depende fundamentalmente del tratamiento del agua y dispositivos de inyección utilizados. Los costes de operación adicionales se deben al incremento en el consumo de combustible. La instalación de esta medida en una turbina de gas existente de 140 MWt asciende a cerca de 1,7 millones de euros.

2.2.1.7. Quemadores de bajo NO_x

Los quemadores de bajo NO_x (LNB) han alcanzado la madurez en su grado de desarrollo, pero todavía quedan muchas mejoras por realizar en los diseños que actualmente están en funcionamiento por todo el mundo. Los diseños de los LNB varían significativamente de unos fabricantes a otros, pero los principios básicos son los mismos.

En las instalaciones clásicas de combustión, la mezcla de combustible y aire/oxígeno se inyecta en el mismo lugar. La llama resultante está compuesta por una zona primaria de oxidación que se encuentra a elevadas temperaturas y está situada en la raíz de la llama, y de otra zona secundaria más fría localizada en la parte final de la llama. La mayor parte del NO_x se genera en la zona primaria, aumentando exponencialmente con la temperatura, mientras que la contribución de la zona secundaria a esta formación es bastante más modesta.

En los quemadores de bajo NO_x se modifica la entrada de combustible y aire para retrasar la mezcla, se reduce la cantidad de oxígeno disponible en las zonas más críticas para la formación de NO_x , y se reduce la temperatura pico de la llama. Los LNB reducen, por tanto, la formación de NO_x del combustible y NO_x térmico, manteniendo una elevada eficiencia de combustión. Se pueden aumentar las caídas de presión en los conductos de aire, encareciendo la operación. La pulverización del carbón debe de mejorarse, lo cual implica mayores costes de operación y mantenimiento. También pueden darse problemas de corrosión, especialmente si el proceso no se controla adecuadamente.

Los principales problemas que pueden aparecer tras la instalación de estos quemadores son:

- Inquemados sólidos en las cenizas (carbón). Como el quemador de bajo NO_x retrasa la mezcla entre el aire y el combustible, aumenta la aparición de inquemados
- La atmósfera más reductora existente en la llama producida por un quemador de bajo NO_x , puede provocar dos tipos de problemas: un incremento en las cantidades de monóxido de carbono (CO) y de sulfuro de hidrógeno (H_2S), que tiene como consecuencia el aumento de la corrosión en las paredes de la caldera. Esto puede ser contrarrestado con la instalación de inyectores de aire

en la pared de la caldera. El otro problema son las cenizas, particularmente aquellas con un elevado contenido en hierro, tienen una mayor tendencia a la escorificación en condiciones reductoras.

La técnica de LNB requiere, al menos, de un cambio de quemadores y la instalación de un sistema de aire sobre fuegos (OFA). Si los quemadores instalados son del tipo clásico, cambiarlos por unos LNB puede resultar una operación muy económica. Si los quemadores existentes son de bajo NO_x antiguos, los beneficios de su actualización deben de ser evaluados cuidadosamente mediante un estudio de cada caso concreto.

Los costes de inversión de los quemadores de bajo NO_x (LNBs) son de 10-20 i /kWe , mientras que los costes anuales totales ascienden a 0,3-0,5 i /MWh producido y 120-220 i /t de NO_x eliminada. El coste de quemadores de bajo NO_x junto con el sistema OFA para una caldera de 250 MWt que queme combustibles sólidos, es de aproximadamente 1,7 millones de euros.

En los quemadores de bajo NO_x debemos de tener en cuenta dos aspectos diferenciales, por un lado las diferentes disposiciones de los quemadores en la caldera, y por otro lado el propio diseño de los quemadores.

Atendiendo a la ubicación de los quemadores obtendremos dos tipos principales de combustión: a) combustión tangencial, b) combustión en pared. Las diferencias entre ambas se pueden observar en la figura 12.

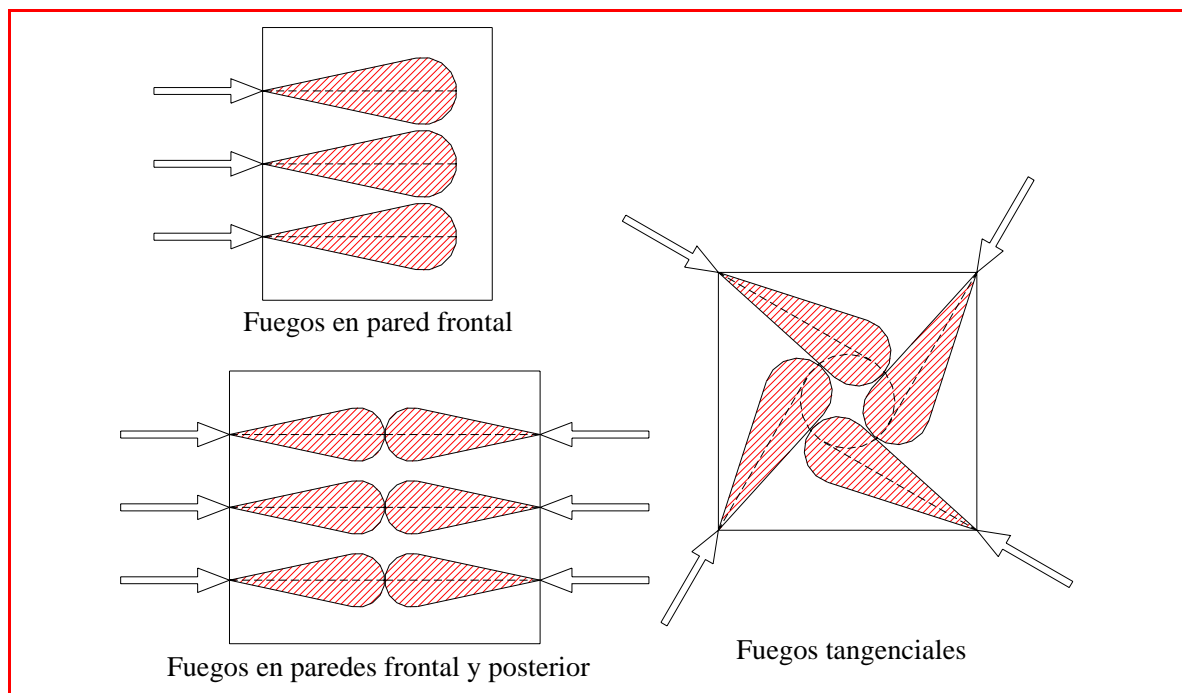


Figura 12. Diferentes emplazamientos de los quemadores

a) *Fuegos Tangenciales.* La disposición de estos quemadores tangenciales, produce

menores emisiones de NO_x que en los sistemas que se instalan en la pared de la caldera, lo cual es debido a dos razones principalmente. En primer lugar a la disposición de los inyectores primarios, que arrastran el carbón pulverizado, y los inyectores de aire secundario, los cuales se ubican alternados en las esquinas de la caldera y no interfieren las corrientes hasta que el centro del hogar. De este modo con la adecuada orientación de cada uno de ellos, se crean zonas ricas en combustible y zonas periféricas con defecto de combustible. Como consecuencia se produce un retraso en la mezcla del aire con el combustible. La segunda de las razones es que la parte principal de la combustión tiene lugar fuera de la corriente de aire-carbón, es decir, tiene lugar en el centro del hogar donde el combustible se mezcla con el aire secundario, quemándose con una temperatura que depende del tipo de quemador, pero generalmente más baja que las conseguidas en la combustión en pared. Los nuevos desarrollos en el concepto de modificar la disposición de los quemadores e inyectores de aire y de la adición de aire sobrefuegos, han producido reducciones aún mayores (sistemas LNCFS y ULNTF).

b) *Fuegos en fachada*. Los quemadores horizontales convencionales producen un torbellino de aire secundario, provoca la rápida mezcla de combustible y aire, con el resultado de una combustión rica en oxígeno en la zona de ignición. La finalidad principal de estos quemadores es la creación de un núcleo inicial rico en combustible seguido por una mezcla controlada progresiva del aire que se necesite para realizar una buena combustión.

En cuanto a calderas de quemadores verticales, utilizadas para quemar carbones bituminosos de bajo contenido en volátiles y antracitas, su uso se ha visto reducido, a medida que aumenta el tamaño de las calderas, y que las restricciones medio ambientales, con relación al NO_x , se hacen más severas.

Las mejoras llevadas a cabo por Foster Wheeler en los quemadores verticales de tipo "ciclón" para la reducción de NO_x , consisten en un acortamiento de la boquilla precalentadora de la tobera que consigue una premezcla de aire primario/carbón, más fría, con aire de la caja de vientos más caliente, mejorando la estabilidad de la llama y la capacidad de venteo del ciclón, y la integración del venteo del quemador en un sistema OFA. La adopción de estas medidas trae como consecuencia no deseada, el aumento de inquemados, que puede contrarrestarse con la mejora de los clasificadores de carbón. Con esta técnica se consiguió reducir las emisiones de NO_x hasta en un 50 %, cuando se emplean carbones de mayores contenidos en volátiles, aproximándose a los niveles de los sistemas más avanzados de quemadores de bajo NO_x horizontales. Los costes de estas modificaciones son similares a los de las realizadas para combustión en fachada.

En cuanto al diseño del propio quemador, este se basa en los diferentes principios de reducción de NO_x . Los quemadores de bajo NO_x han sido desarrollados con criterios de inyección de aire escalonada, recirculación de gases de combustión y combustión escalonada. Entre los tecnólogos que se dedican al diseño de este tipo de quemadores encontramos a Babcock & Wilcox, Foster Wheeler, Alstom Power, Deutsche Babcock Borsig, Mitsui Babcock Energy, Babcock Hitachi, Mitsubishi Heavy Industries, Burmeister, etc.

Quemadores de bajo NO_x con inyección escalonada de aire

Este sistema es el utilizado en los quemadores horizontales de bajo NO_x . En el proceso de inyección escalonada de aire, el aire primario se mezcla con la totalidad del combustible, produciendo una llama rica en combustible, la cual se desarrolla a menores temperaturas y cantidades de oxígeno; estas condiciones hacen que la formación de óxidos de nitrógeno se inhiba. La mezcla combustible-aire primario y el aire secundario 1 crean una zona de combustión bajo condiciones subestequiométricas (zona primaria), tal y como se muestra en la figura 13. Las condiciones de esta zona son reductoras, debido a que el aire secundario no se inyecta todo en el primer momento, sino que se hace llegar a la llama en etapas sucesivas. La temperatura de esta zona primaria reductora se eleva rápidamente, lo cual hace que se desprendan volátiles junto con compuestos de nitrógeno. Bajo estas condiciones de bajo oxígeno y alta concentración de CO, se limita la oxidación de los compuestos de nitrógeno transformándolos en nitrógeno molecular. El aire secundario restante, se incorpora posteriormente en la llama, creando una zona secundaria o de quemado, de combustión bajo condiciones de exceso de oxígeno, que permiten la combustión completa. Además de la baja concentración de oxígeno que impide la formación de los óxidos de nitrógeno en la zona primaria, hay que sumar el efecto producido por el alargamiento de la llama debido a la incorporación escalonada de aire. Este alargamiento da lugar a que la temperatura máxima que se alcanza en la llama sea inferior a la normal, inhibiendo también la formación de NO_x térmico.

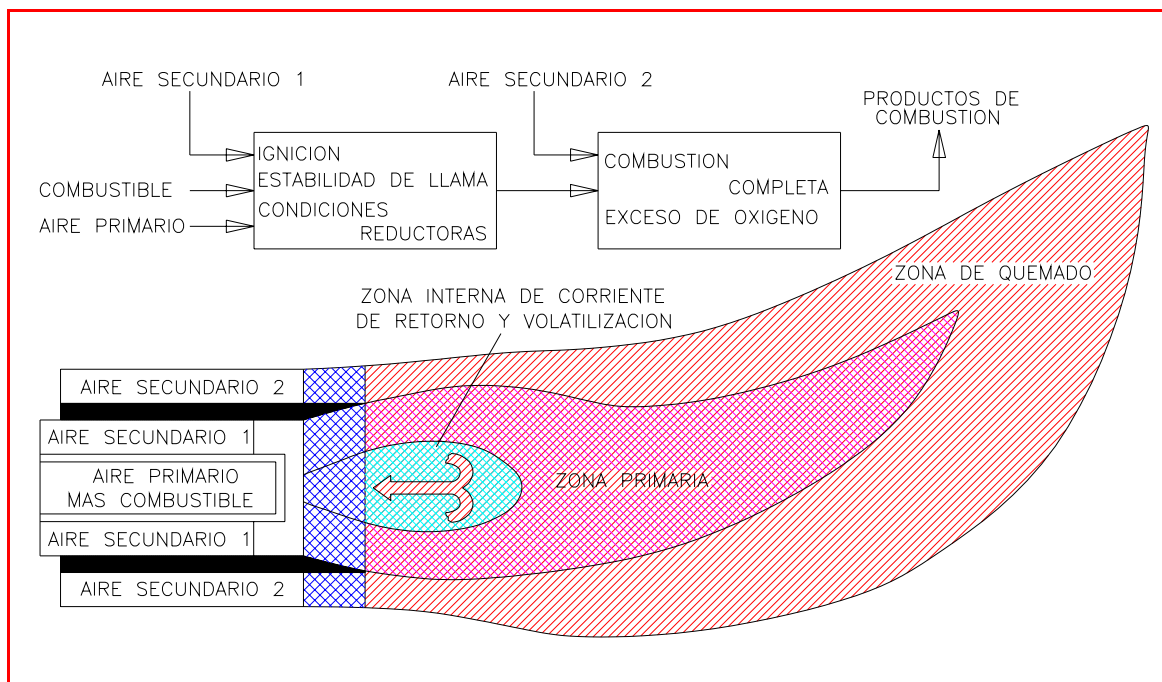


Figura 13. Quemador de baja formación de NO_x con inyección escalonada de aire

Entre los modelos más destacados de este tipo de diseño de LNB, nos encontramos con la serie DRB-XCL (dual register burner) desarrollada por Babcock & Wilcox para calderas de combustión en pared. La entrada de aire secundario se regula mediante un regulador deslizante, que se controla empleando un actuador lineal. Mediante un dispositivo de medición se controla

el flujo del aire secundario en cada quemador, detectando así el balance de aire apropiado en la caja de aire, y estableciendo la posición apropiada del regulador deslizable. Mediante un deflector y un difusor cónico localizados a la entrada de la tobera de carbón, se distribuye el aire primario y el carbón por todo el quemador. Mediante unos platos situados a la salida del quemador, se separa el aire secundario de la zona de mezcla de carbón y aire primario, para que llegue de forma escalonada a la llama. Finalmente se usan unas paletas fijas y otras regulables, para distribuir el aire y proporcionar un giro a la inyección de aire que permita una buena combustión.

Del mismo modo, otros tecnólogos también cuentan con modelos de LNB de gran éxito, como la serie Controlled Flow/Split Flame de LNBs (CF/SF) fabricada por Foster Wheeler, los quemadores de la serie HT-NR de Babcock Hitachi, los quemadores de bajo NO_x Mark III de Mitsui Babcock Energy, y los quemadores WS (Whirl Staged Burner) de Deutsche Babcock Borsig.

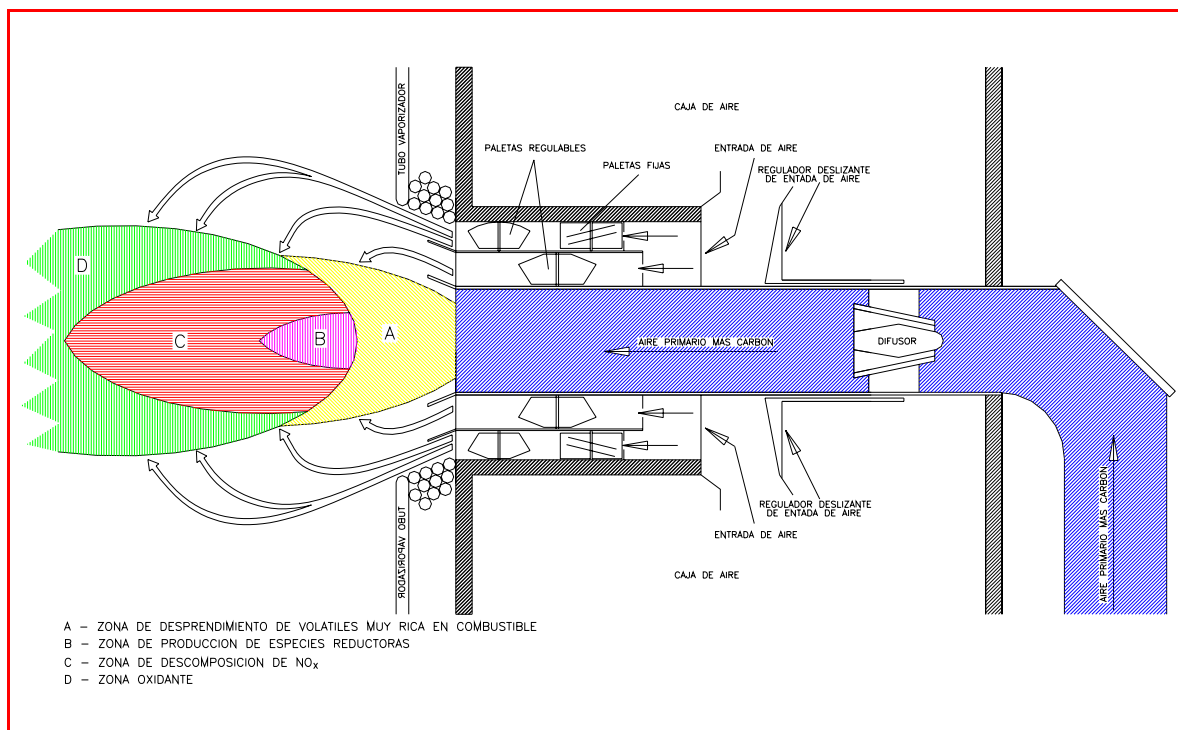


Figura 14. Quemador de bajo NO_x DRB-XCL de Babcock & Wilcox

Quemadores de bajo NO_x con recirculación de gases de combustión

Para combustibles sólidos y líquidos con un contenido en nitrógeno entre 0,3-0,6 % en peso, la formación de NO_x del combustible predomina sobre la de NO_x térmico (75 % de NO_x térmico). Por lo tanto, además de una reducción de la temperatura de la llama para disminuir la producción de NO_x térmico, también es necesaria una reducción del contenido de oxígeno, pero controlando la cantidad de carbono inquemado. La solución a esto se puede lograr mediante una técnica que consiste en realizar una separación de las zonas con la recirculación de los gases de combustión. Inyectando una parte de los gases de combustión directamente sobre la zona de

combustión o por los conductos de suministro de aire a los quemadores, se logra reducir la temperatura de la llama y la concentración de oxígeno, evitando la formación de NO_x .

La función básica es similar al de los LNB con inyección escalonada de aire, con la salvedad de que la distancia entre los conductos de aire primario y secundario es mayor, al inyectarse una capa de gases de combustión entre ambos. En estos quemadores, se recircula del 15 al 25 % de los humos calientes junto con el aire de combustión hacia la zona secundaria de la llama de condiciones oxidantes en la que se asegura la combustión completa. Los humos actúan como diluyente, disminuyendo la temperatura de la llama y la presión parcial de oxígeno, reduciendo así la formación de NO_x . Esta tecnología se emplea para quemar combustibles líquidos y en la última generación de LNB para la combustión combinada de gas y fuel-oil.

Quemadores de bajo NO_x con combustión escalonada

El principio del funcionamiento del quemador con combustión escalonada, se orienta hacia la reducción del NO_x formado en una etapa previa, mediante la inyección de parte del combustible en una segunda etapa. Este tipo de quemadores se aplica principalmente en combustión de gas.

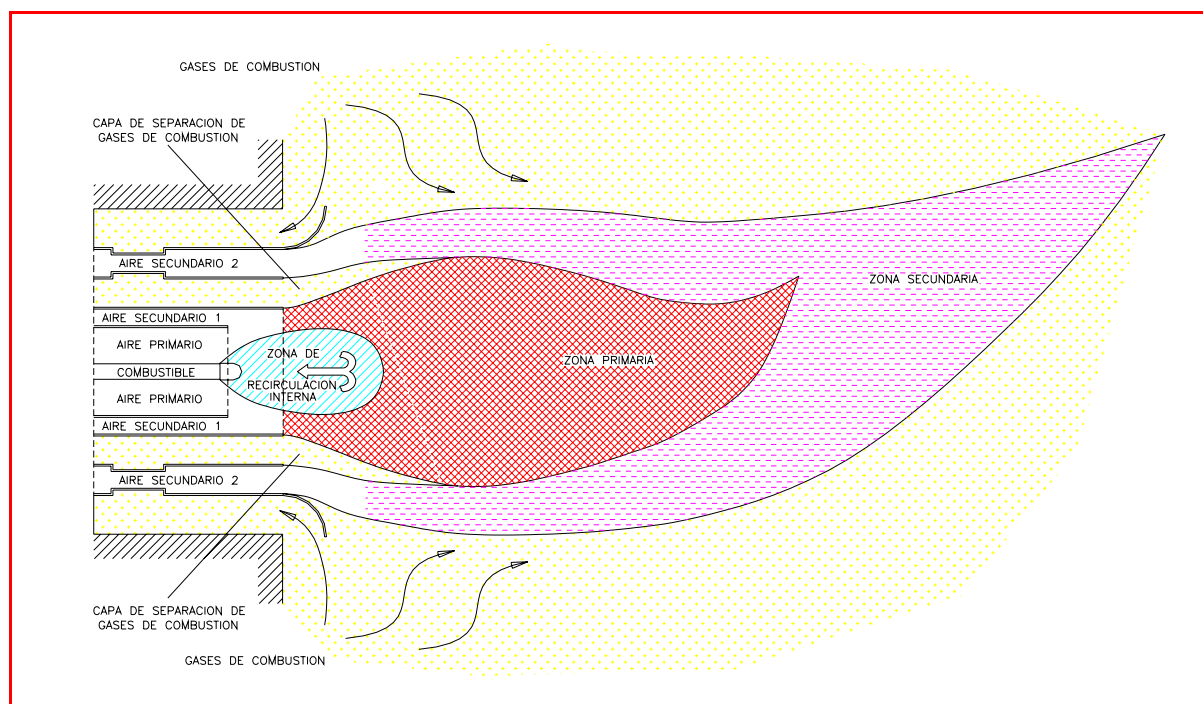


Figura 15. Quemador de fuel-oil/gas de bajo NO_x con recirculación de humos

Esta técnica comienza con la combustión de una parte del combustible bajo condiciones de alto exceso de aire, las cuales hacen posible que las temperaturas de la llama sean relativamente bajas, inhibiendo así la formación de óxidos de nitrógeno. La zona interna de corriente de retorno del combustible y la combustión casi estequiométrica aseguran la estabilidad de la llama. Como la combustión es casi completa en esta zona primaria, se inyecta combustible

adicional (entre 20-30 %) a una distancia de la base de la llama, formando la zona secundaria, la cual es extremadamente reductora. Bajo estas condiciones el NO_x se reduce a N_2 por los radicales de NH_3 , HCN , y CO . En una tercera etapa se forma una zona oxidante de quemado al inyectar aire secundario para completar la combustión. La llama así formada es un 50 % más larga que la de un quemador estándar.

Nueva generación de quemadores de bajo NO_x

Los diseños más recientes de LNB (llamados quemadores de bajo NO_x híbridos) combinan la inyección de aire escalonado, recirculación de gases de combustión y combustión escalonada, junto con nuevas técnicas que permiten lograr emisiones de NO_x ultra-bajas. Una de las desventajas de la primera generación de LNB es la necesidad de suficiente espacio para permitir la zonificación de la llama: el diámetro de la llama de un quemador de bajo NO_x es entre un 30-50 % más grande que el de una llama de quemador convencional. Para reducir esta falta de espacio, así como para reducir las emisiones de NO_x , se ha desarrollado un nuevo modelo de quemador que combina la zonación de llamas y la inyección escalonada de aire. Este escalonamiento se realiza inyectando el 30-40 % del aire de combustión por las lanzas, directamente en cada zona de la llama. La introducción de partes móviles que generan turbulencias es tenida en cuenta para impedir pérdidas de aire de combustión, que anteriormente pasaba entre las llamas, pero ahora se inyecta directamente donde es requerido. Esto contribuye a una mejora en la reducción de emisiones de NO_x , sin incrementar la cantidad de inquemados. Además los inyectores de aire secundario tienen mayor impulso, lo cual acerca cada zona al eje de la llama, reduciendo su diámetro a un valor similar al de las llamas de quemadores convencionales. Este tipo de quemadores también puede implantarse en instalaciones existentes.

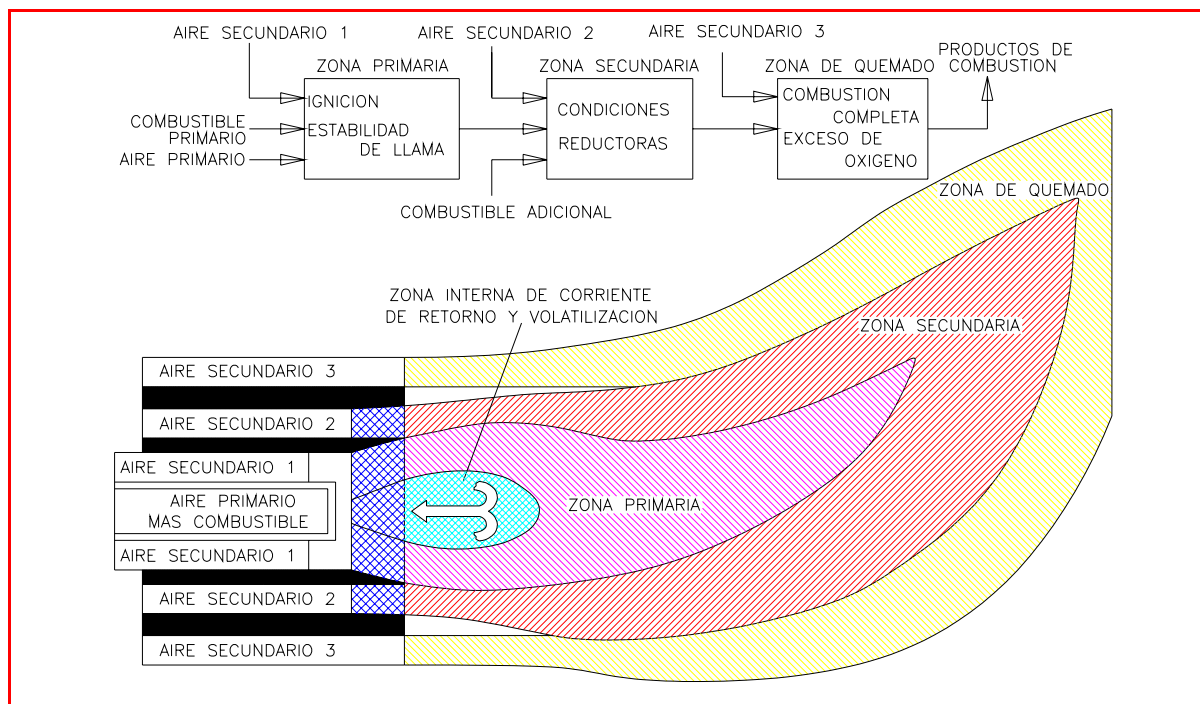


Figura 16. Quemador de bajo NO_x con combustión escalonada

En las instalaciones nuevas, el coste de inversión adicional que supone la implementación de un LNB de nueva generación comparado con un quemador clásico, se puede considerar como despreciable. Para instalaciones existentes, la introducción de una de estas técnicas requiere de alguna reforma específica en la planta, por lo que los costes no se pueden calcular en términos generales. Los costes operativos suplementarios requeridos por los quemadores de bajo NO_x son elevados, debido al consumo adicional de energía que requieren estos equipos a causa de:

- La necesidad de mayores ventiladores de aire, debido a que se producen mayores caídas de presión en los quemadores.
- La necesidad de asegurar una mejor pulverización del carbón, para poder lograr una combustión eficiente bajo las condiciones de bajo exceso de aire que se requieren en los quemadores.

La compañía Babcock & Wilcox ha desarrollado un modelo de quemadores de ultra-bajo NO_x , conocido como DRB-4Z, a partir de su modelo DRB-XCL de LNB convencional. La principal novedad reside en la formación de una zona de transición, que permite mayores reducciones de NO_x . Esta zona está situada entre las zonas primaria y secundaria de aire actuando a modo de amortiguador, y mejorando la mezcla y la estabilidad de la llama. La zona de transición produce en una limitación de las corrientes de retorno, que transportan los productos de combustión hacia la zona de desprendimiento de volátiles y bajo oxígeno.

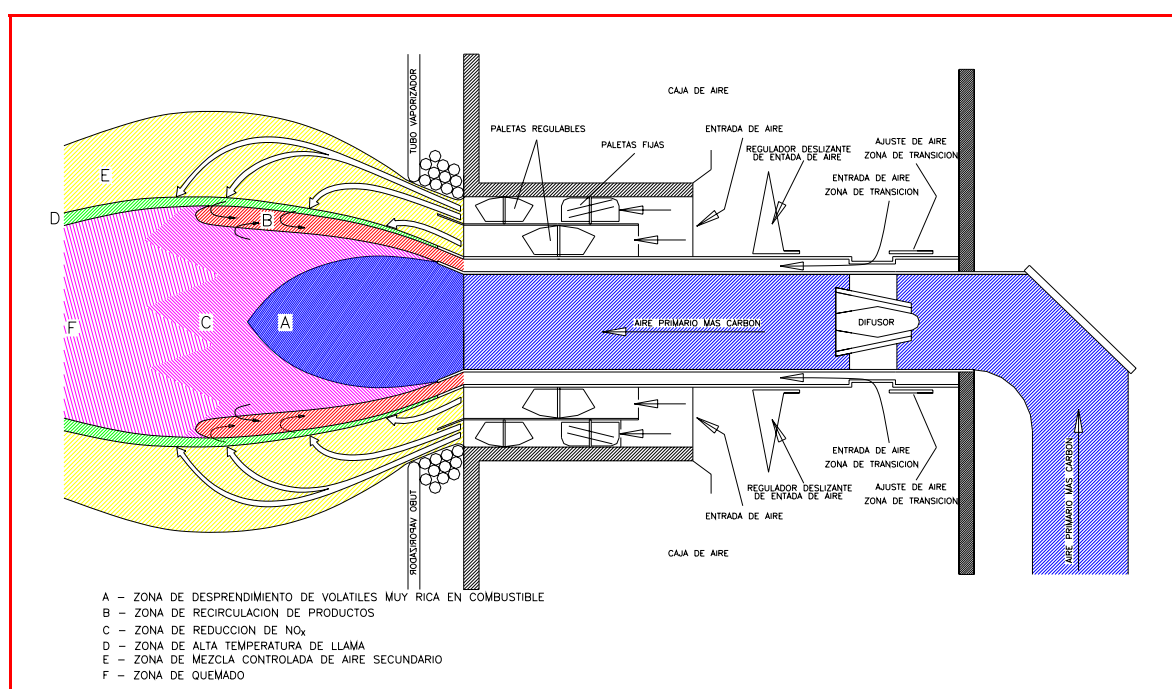


Figura 17. Quemador de ultra-bajo NO_x DRB-4Z de Babcock & Wilcox

Las numerosas pruebas realizadas con estos quemadores dieron muy buenos resultados para diferentes tipos de carbón, si bien los niveles de emisión de NO_x e inquemados dependen en gran medida de las características específicas de cada planta, como tipo de carbón, la

configuración de los quemadores existentes y de la caldera. La mejora de la pulverización de carbón disminuye las emisiones de CO e inquemados, manteniendo inalteradas las de NO_x. También existen configuraciones del DRB-4Z para quemar gas natural y fueloil.

Otro sistema de combustión de bajo NO_x en calderas de cenizas secas de combustión en pared, para carbones bituminosos, es el que emplea una nueva generación de quemadores de bajo NO_x de turbulencia (Drall-stufenbrenner (DS burners)), desarrollados por Deutsche Babcock Borsig.

El requisito inicial para instalar este tipo de quemadores, consiste en una mejora del sistema de pulverización del carbón. Uno de los elementos clave del diseño de los quemadores DS, es la inclusión de paletas giratorias en el conducto de carbón y aire primario, y un anillo dentado estabilizador a la salida de este. De esta forma, se produce una ignición rápida y estable de la llama. La mayor parte del aire de combustión se aporta como aire secundario y terciario de forma escalonada, a través de los anillos deflectores, para retrasar la mezcla. Como los quemadores funcionan en condiciones subestequiométricas de aire, se añade un sistema OFA, que garantiza la combustión total, en una zona de burnout. Para lograr estas condiciones subestequiométricas (típicamente $\lambda = 1,15$), es muy importante conseguir una buena distribución del carbón pulverizado entre los quemadores asociados a cada molino, y controlando el aire que se suministra a estos quemadores.

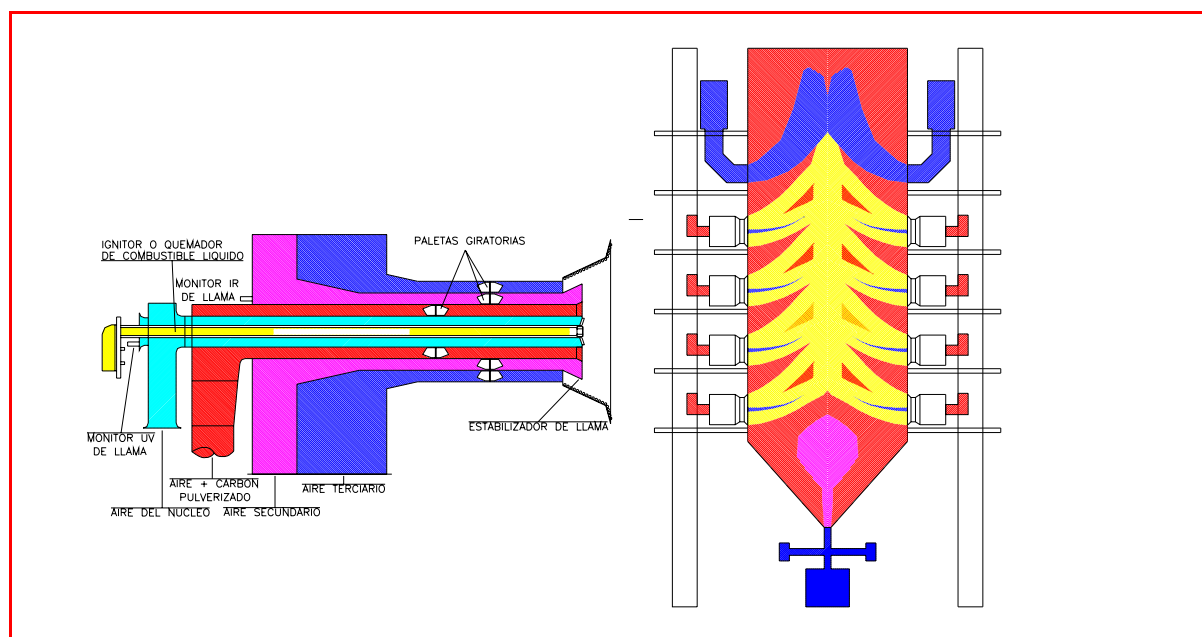


Figura 18. Quemador DS de Deutsche Babcock Borsig

Pruebas realizadas con este tipo de quemadores en carbones bituminosos de alto contenido en volátiles, relaciones de aire de $\lambda = 0,95$, dieron como resultado unas emisiones de entorno a 280 mg/Nm³. Estas pruebas también mostraron que la concentración de oxígeno era suficiente para evitar la corrosión de las paredes de la caldera. En la figura 19, se compara la concentración de NO_x frente a la relación de oxígeno para varios tipos de quemadores de turbulencia de primera

generación con el quemador DS, donde se ve claramente el potencial de este último para reducir la formación de NO_x . Se muestra también, la reducción de emisiones de NO_x en varias calderas de diferente potencia, que emplean diferentes carbones, tras la instalación de quemadores DS. La instalación de quemadores DS en calderas en funcionamiento, no requiere de costes operativos adicionales.

Entre otros diseños de LNBs de nueva generación, encontramos los quemadores de la serie Vortex/Split Flame (VS/SF) desarrollados por Foster Wheeler, y el modelo RoBTAS (Round Burner Tilted Air Supply) de Alstom.

Para el caso de grandes instalaciones con turbinas de gas, se ha desarrollado un nuevo tipo de quemadores llamados quemadores de bajo NO_x secos (DLN). Esta tecnología se está extendiendo también a pequeñas instalaciones (turbinas de gas con capacidades inferiores incluso a 20 MWe), y a turbinas de gas que operan en plataformas marinas.

La característica básica de los DLN es que la mezcla de aire y combustible y la combustión tienen lugar en dos etapas separadas. Mezclado el aire y el combustible antes de la combustión, se logran temperaturas de llama más bajas y homogéneas, que conducen a una reducción de las emisiones de NO_x . Actualmente, los DLN representan una tecnología bien desarrollada, especialmente para turbinas de gas natural. En cambio, se necesitan realizar algunas mejoras para su aplicación en turbinas de gas que utilicen fueloil, ya que en estas, no solo se debe de realizar una mezcla previa del combustible y el aire, sino que también hay que evaporar el combustible líquido. Como el tamaño de la partícula tiene gran importancia en la evaporación, las investigaciones actuales van encaminadas hacia mejoras de la eficiencia de los atomizadores.

Los quemadores de bajo NO_x secos son muy fiables y efectivos. Actualmente, gran parte de las turbinas de gas de uso industrial están equipadas con DLN. El coste de implantación de esta tecnología asciende a unos 2 millones de euros para una turbina de gas de 140 MWt. Debido a su elevada eficiencia, estos quemadores tienen bajos costes de operación, especialmente debido a que no experimentan grandes pérdidas de energía por inquemados de combustible.

Monitorización y control de la combustión

En las instalaciones de combustión de generación eléctrica, el grado de control y monitorización del proceso de combustión es sorprendentemente reducido. Las calderas se gobiernan a través de un pequeño número de variables globales, como el exceso de oxígeno en los humos de combustión, la velocidad de alimentadores a molinos y las propiedades del vapor producido. En la práctica no se suele realizar ninguna medida directa ni actuación de control sobre las condiciones reinantes en el hogar, si se excluyen algunas medidas de pirometría y observaciones visuales de llama. De forma complementaria, la operación de las calderas se basa en procedimientos relativamente estandarizados y sobre todo en la experiencia del personal responsable.

La aplicación de medidas primarias para la mejora de emisiones de NO_x , pasa por ajustes de la combustión, que como se ha visto genera gran número de inconvenientes en la operación, como inquemados, ensuciamiento, corrosión, formación de CO y disminución del rendimiento

de la caldera, debidos a la variación de las condiciones del hogar y a la mayor sensibilidad de las variables de control de estas medidas primarias. Para evitar estos inconvenientes es necesario un mayor seguimiento y control de los parámetros de combustión, que solo con los medios con los que tradicionalmente se cuenta es prácticamente imposible realizar.

En los últimos años han ido apareciendo un gran número de equipos de medición en continuo de las concentraciones de inquemados en cenizas volantes, caudal de carbón pulverizado alimentado y su distribución granulométrica y seguimiento individualizado de la operación de cada quemador. La finalidad de estas mediciones es poder controlar las condiciones y caudales de aire de la combustión, utilizando estos sistemas de monitorización que envían señales a una computadora, la cual en base al "software" instalado, genera una respuesta adecuada, que permite regular las condiciones de operación de forma uniforme, estable y segura.

La tecnología ofrece además la posibilidad de identificar regulaciones de caldera óptimas, que aportan flexibilidad de empleo de combustibles, adaptación a cargas variables, y reducción de consumos específicos que se traduce en menores emisiones de CO_2 .

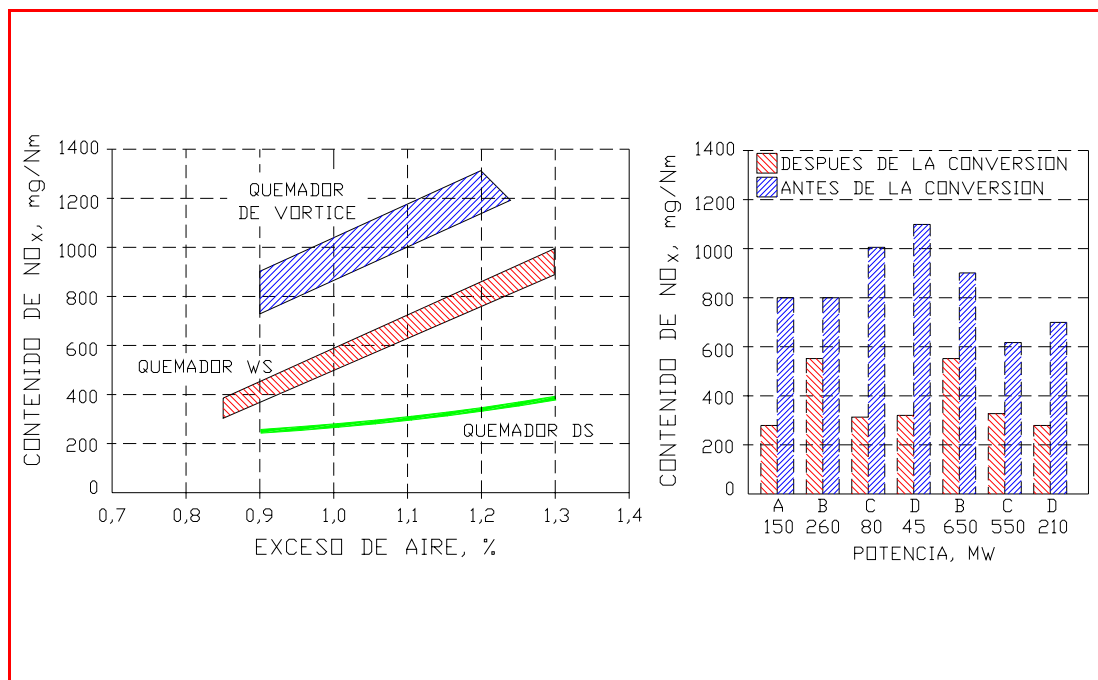


Figura 19. Emisiones de NO_x de varias calderas en las que se realizó la conversión a quemadores DS

No obstante también es preciso reconocer que las posibilidades prácticas de regulación de los parámetros de combustión es ciertamente limitada. En la medida en que los controles de quemadores individuales se puedan dotar de las capacidades y automatizaciones necesarias, el soporte proporcionado por equipos de monitorización avanzados y la aplicación de modelos de combustión prácticos, se traducirá en sistemas de control y regulación en bucle cerrado, en detrimento de sistemas en bucle abierto.

El potencial práctico que estos sistemas ofrecen como alternativa, y sobretodo, como

complemento a otras medidas primarias de reducción de NO_x y de mejora de rendimientos mediante modificaciones de diseño y de "hardware" de combustión, es enormemente atractivo desde el punto de vista de relación coste/beneficio. El índice de desnitrificación logrado puede elevarse hasta en un 10-20 % sobre el de otras medidas primarias. Los costes de inversión asociados a la instalación de estas tecnologías son bajos, situándose entre 0,3-0,7 millones de euros.

Resumen de las medidas primarias para la reducción de emisiones de NO_x

Medida primaria		Eliminación, %	Aplicabilidad	Limitaciones	Comentarios
-Combustión con bajo exceso de aire		10-44	-Todos los combustibles	-Combustión incompleta	-La reducción depende mucho de la situación previa a la toma de medidas
-Inyección escalonada de aire	BOOS	10-65 -Para combustión tangencial, max: -Carbón, 40 -Fuel-oil, 45 -Gas, 65	-Restringido a gas	-Combustión incompleta: -Alto CO -Carbono inquemado	-Dificultades para mantener la potencia, al utilizar menos quemadores
	BBF		-Todos los combustibles. -Para mejoras		
	OFA		-Todos los combustibles		-La instalación de OFA obliga a modificaciones en paredes para crear entrada de aire. -Reducción 10-40 en calderas de fuegos en pared
-Recirculación de humos		20-50 -< 20 para carbón -30-50 para gas con OFA	-Todos los combustibles	Inestabilidad de llama	-Pérdidas de eficiencia excepto con recirculaciones muy bajas -Se puede combinar con la inyección escalonada de aire
-Reducción del precalentamiento de aire		20-30	-No recomendado para hogar de cenicero húmedo		-La reducción depende de la temperatura inicial del aire y de la alcanzada después
-Combustión escalonada (reburning)		50-60 (puede reducirse el 70-80 en la zona de combustión primaria)	- Todos los combustibles		- Ventajas como compatibilidad con otras medidas, instalación simple, uso de combustible estándar como reductor, pequeña cantidad de energía adicional. - La combustión aguas abajo de la zona primaria también produce NO _x - Utilizando gas natural, se reducen además SO ₂ y CO ₂
-Quemadores de bajo NO _x	Con inyección escalonada de aire	25-35	- Todos los combustibles	- Inestabilidad de llama - Combustión incompleta	- Se pueden utilizar junto a otras medidas primarias, como OFA o recirculación de humos. - Junto con OFA se puede alcanzar una reducción de 35-70.
	Con recirculación de humos	> 20	- Todos los combustibles	- Inestabilidad de llama	- Los de la 1ª generación requieren mucho espacio. Diámetro de llama de 30 a 50 % mayor.
	Con combustión escalonada	50-60	- Todos los combustibles	- Inestabilidad de llama - Combustión incompleta	- No parece que tengan influencia sobre otras emisiones.
<ul style="list-style-type: none"> - Con diferentes medidas conjuntas, los índices de reducción no son aditivos. - No todas las medidas primarias se pueden aplicar a instalaciones existentes. - En las instalaciones nuevas se aplican las medidas como parte del diseño 					

2.2.2. Medidas secundarias para la reducción de emisiones de NO_x

Las medidas secundarias consisten en plantas de tratamiento de los gases de combustión para la reducción de los óxidos de nitrógeno que contienen. Pueden implementarse independientemente o junto con medidas primarias de reducción de NO_x. La mayoría de estas técnicas se basan en la inyección de amoníaco, urea u otros compuestos, que reaccionan con el NO_x de los gases de combustión para descomponerlo en nitrógeno molecular y agua.

Estas medidas post-combustión se pueden dividir en:

- Reducción selectiva no catalítica (SNCR): reducción mediante la inyección de urea o un producto amoniacal (NH₂, NH₃) en la cadena de tratamiento de humos. Las reducciones alcanzadas son de 30-50 %
- Reducción catalítica selectiva (SCR): el principio es similar al anterior pero aquí se utiliza un catalizador, normalmente carbono activado, óxidos de titanio y zeolitas. Las reducciones alcanzadas son del 80-95 %.

2.2.2.1. Reducción catalítica selectiva (SCR)

El proceso de reducción catalítica selectiva (SCR), es una técnica ampliamente aplicada para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno de los gases de combustión procedentes de grandes instalaciones a lo largo de Europa y en países de todo el mundo, como Japón y USA.

Para su desarrollo e implantación en el ámbito industrial, han sido las empresas japonesas las que han dedicado mayor atención y esfuerzo. Así, por ejemplo, la Mitsubishi Heavy Industries Ltd. aplicó por primera vez en 1977 la tecnología SCR para el tratamiento de efluentes industriales de grandes instalaciones de combustión.

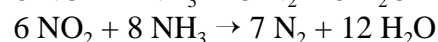
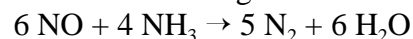
A principios de los años 80, operaban en Japón más de 200 instalaciones comerciales, y en 1995 existían instalaciones comerciales con una capacidad total de más de 60000 MWe. A partir de 1985 la tecnología SCR fue introducida en Europa y más específicamente en Alemania y Austria.

En la actualidad, los sistemas SCR están operando satisfactoriamente en muchos países europeos como Dinamarca, Francia, Austria, Alemania, Italia, Luxemburgo, Holanda, Suecia y Suiza. Este proceso tecnológico representa alrededor de un 90-95 % del total del control de los NO_x en Europa y Japón.

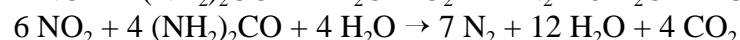
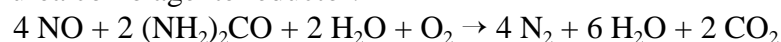
El proceso SCR es un proceso catalítico basado en la reducción selectiva de los óxidos de nitrógeno con amoníaco o urea en presencia de un catalizador. El agente reductor se inyecta en la corriente de humos aguas arriba del catalizador. La conversión del NO_x se realiza sobre la superficie del catalizador a temperaturas normalmente comprendidas entre 320-420 °C, siguiendo una de las siguientes reacciones (algunos fabricantes sin embargo proporcionan catalizadores diseñados para operar a temperaturas comprendidas en un intervalo más amplio de 300- 450 °C). En las instalaciones de producción de energía de ciclo combinado, más respetuosas con el medio

ambiente que las centrales térmicas convencionales, se debe operar a baja temperatura (180-350 °C), sistemas SCR de baja temperatura.

1. Con amoníaco como agente reductor:



2. Con urea como agente reductor:



Cuando se usa amoníaco como agente reductor, este generalmente se almacena en disolución acuosa o en estado licuado (hidróxido amónico concentrado) a una presión cercana a 1 MPa (10 bar) a 20 °C. Para pequeñas aplicaciones (< 50 MWt), se usa urea en forma de gránulos de cristales blancos, los cuales se disuelven en agua antes de ser inyectados.

El número de instalaciones que utilizan amoníaco licuado es superior al número de las que utilizan otros agentes, ya que el precio del kilogramo de amoníaco es menor, lo que redundaría en unos costes de operación más bajos. Por el contrario, sus propiedades, hacen que el manejo del amoníaco licuado sea más complicado que el de una solución acuosa de amoníaco, relativamente más inerte que puede almacenarse y transportarse en condiciones atmosféricas, aunque requieren equipamiento y energía extra. Solo un 5 % de las unidades utilizan actualmente disoluciones acuosas de amoníaco. El uso de amoníaco licuado es preferible en las cercanías de fuentes de agua potable, ríos y zonas residenciales. Los costes de inversión para el almacenamiento del amoníaco licuado también son inferiores, incluyendo las medidas de seguridad.

Debido al elevado riesgo para la salud humana que comporta el transporte, manejo y almacenamiento del amoníaco, estas operaciones deben realizarse de forma muy cuidadosa, para impedir fugas. Se pueden instalar sistemas de monitorización para la detección de pequeñas concentraciones de amoníaco alrededor del área de manejo y almacenamiento. El amoníaco presurizado está regulado por la Directiva 96/82/EC: Seveso II, sobre accidentes graves en los que intervengan sustancias peligrosas, y por las correspondientes normas nacionales.

Los problemas de rotura por corrosión de los recipientes hacen que se requiera un seguimiento de la integridad del tanque y controles de calidad para detectar trazas de oxígeno e hidrógeno en el amoníaco líquido, debido a la explosividad de la mezcla aire/amoníaco.

Para usar el amoníaco licuado, antes de inyectarlo debe ser evaporado. Esto se realiza en un evaporador con vapor, agua caliente, o en plantas pequeñas, eléctricamente. El amoníaco evaporado se mezcla posteriormente con aire en un mezclador especial. La mezcla de aire y amoníaco debe ser la correcta, ya que esta es explosiva para concentraciones de amoníaco de 15- 7 %. La inyección se realiza a través de un sistema de lanzas que permite un mezclado homogéneo del amoníaco con los humos de combustión. Se puede instalar un mezclador estático en los conductos de humos para mejorar la mezcla. Con el fin de obtener una alta eficiencia de reducción del NO_x y para minimizar la pérdida de NH₃ no reaccionado, es particularmente importante conseguir una relación NH₃/NO_x homogénea en la corriente de humos.

Si fijamos la máxima pérdida de NH_3 no reaccionado, el grado de remoción de NO_x dependerá del catalizador utilizado: con altas relaciones de NH_3/NO_x se puede obtener una elevada eficiencia de desnitrificación, pero a su vez, aumentará considerablemente la cantidad de amoníaco desaprovechado en la corriente de gases. Esta pérdida de amoníaco no reaccionado debe ser tan baja como sea posible, para impedir que este NH_3 reaccione en presencia de agua con el SO_3 de los humos durante el enfriamiento de los gases, lo cual puede producir ensuciamiento y corrosión de las superficies de calentamiento aguas abajo del equipo de SCR, por el bisulfato de amonio formado.



Los primeros catalizadores SCR se utilizaban en forma de pastillas o esferas y se empleaban en aplicaciones limpias o de bajo contenido en partículas. Actualmente, los catalizadores comerciales se utilizan en forma de monolitos cerámicos con estructura de canales paralelos o metálicos con estructura laminar, debido a las grandes ventajas que presentan estos sistemas de flujo paralelo con respecto a los catalizadores convencionales, como son, la mayor superficie externa catalítica que presentan al contacto con los gases, la uniformidad del flujo de gases a través de las placas, la baja dispersión axial, y finalmente, que minimizan la pérdida de carga permitiendo el tratamiento de elevados volúmenes de gas.

El catalizador utilizado puede tener diferentes geometrías, como panales (monolito) o placas (laminar). También se pueden usar geometrías de pellets en un lecho (especialmente para carbono activado y zeolitas).

Los materiales probados para la fabricación de los catalizadores son fundamentalmente cuatro. Los materiales sobre los que se cuenta con mayor experiencia en GIC, son los óxidos metálicos de base dióxido de titanio, las zeolitas y el carbono activado. Una planta instalada en una GIC que utiliza zeolitas como catalizador, ha estado en operación durante más de 10 años, aunque se ha tenido que reconstruir a causa de las pérdidas de material catalizador

Los cuatro tipos de materiales usados como catalizadores en sistemas SCR son:

- *Óxidos de metales pesados*: son los más utilizados con las geometrías de panal y placas. Consiste en un material activado cuya base es el TiO_2 , al que se le añaden otros componentes activos como vanadio, tungsteno, molibdeno, cobre y cromo. En la mayoría de los casos, el V_2O_5 se usa con pequeñas cantidades de WO_3 , añadido para ampliar el estrecho margen de temperaturas de aplicación de estos componentes, y también se añaden pequeñas cantidades de SiO_2 para estabilizar la estructura. Este tipo de catalizadores trabaja a temperaturas entre 300-450 °C.
- *Zeolitas*: como las mordienitas, son sólidos porosos y cristalinos de aluminio-silicatos naturales o sintéticos. No se les añade ningún otro componente activo. Trabajan a temperaturas elevadas comprendidas entre 350-600 °C. Sin embargo tienden a desactivarse debido a la de-aluminación de su estructura cristalina a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua.
- *Óxidos de hierro*: consisten en partículas de óxido de hierro envueltas por una fina capa cristalina de fosfato de hierro. Las temperaturas de operación se sitúan entre 380-430 °C.

- *Carbono activado*: consiste en antracita, hulla o lignito pulverizados, mezclados con elementos inertes y sinterizados para formar pellets. Debido a la inestabilidad del carbono activado a altas temperaturas, normalmente operan a bajas temperaturas, 100 -220 °C. A causa de esta limitación, solo se emplean, en centrales eléctricas al final de los conductos de humos.

También se han utilizado metales preciosos como el platino. Los catalizadores a partir de metales preciosos soportados sobre materiales de elevada superficie específica, desarrollados por la industria automovilística en los años 70, son más efectivos o activos que los metales de transición, pero menos selectivos, debido a que presentan mayor tendencia a oxidar el amoníaco y el SO₂. Los rangos de temperatura a los que operan estos metales preciosos son 175-290 °C. Una tecnología recientemente relacionada con el proceso SCR consiste en un sistema catalítico de doble función para reducir los NO_x con amoníaco y oxidar el CO. Se utilizan combinaciones de sistemas clásicos SCR junto con sistemas basados en metales preciosos por su elevada actividad y habilidad para oxidar el CO.

En los últimos años una vez reconocido el posible impacto medioambiental a largo plazo de las emisiones de N₂O, como compuesto que contribuye al efecto invernadero, se han desarrollado diferentes catalizadores con suficiente actividad y estabilidad para su aplicación. Los catalizadores con mayor potencial comercial para la descomposición catalítica de N₂O son Pd/Al₂O₃, zeolitas intercaladas con diferentes metales y NiO-CoO-ZrO₂. Además en los procesos clásicos SCR puede formarse como subproducto no deseado N₂O, por lo que es fundamental obtener catalizadores altamente selectivos hacia la formación de nitrógeno y agua evitando así la formación de óxido nitroso.

Los catalizadores se construyen con diferentes diámetros en las aberturas de los canales o con diferentes distancias entre placas. La elección del diámetro adecuado se realiza estudiando el contenido en polvo de la corriente de gases, las características de las partículas, y la pérdida de presión admisible en el reactor SCR. Se deben minimizar los depósitos de partículas y la pérdida de presión en el catalizador. El volumen de catalizador requerido depende tanto de las características de este, su actividad, como de las condiciones de operación, volumen de humos, reducción de NO_x requerida, composición y temperatura de los humos, y la presencia de venenos del catalizador. Los elementos catalizadores se empaquetan todos juntos en un mismo módulo, que después formara cada uno de los niveles del reactor SCR.

Las estimaciones de la vida operativa de los catalizadores son muy importantes, ya que el remplazamiento del catalizador tiene una gran influencia sobre los costes operativos. Actualmente las estimaciones de la vida operativa del catalizador, sitúan esta, entorno a 6-10 años para instalaciones de carbón y en 8-12 años para plantas de fuel-oil y gas. La vida operativa de los catalizadores depende de varios factores específicos de cada instalación, como las características del combustible, capacidad, forma de operación de la planta, concentración de NO_x en los gases de entrada, índice de desnitrificación, relación amoníaco-urea a NO_x, y la pérdida admisible de amoníaco sin reaccionar.

La vida de los catalizadores se limita por diferentes tipos de degradación. Los factores causantes de este deterioro y pérdida de actividad de los catalizadores son fundamentalmente: el

envenenamiento por compuestos de los gases de combustión, formación de depósitos sólidos en los poros del catalizador, y por erosión de la superficie del catalizador. En los últimos años, se han desarrollado configuraciones de catalizadores más resistentes térmica y mecánicamente y contra el envenenamiento. La regeneración es otra nueva aplicación comercial para extender la vida de los catalizadores.

La mejora de la vida operativa del catalizador se realiza a través de un apropiado mantenimiento, que incluye el uso de sopladores de hollín e impidiendo el contacto del catalizador, expuesto a las cenizas, con la humedad. Deben de emplearse sistemas de bypass cuando el catalizador no esté en operación o si la temperatura en el economizador cae por debajo del mínimo límite operativo del catalizador.

Un parámetro importante de los catalizadores es su selectividad, la cual define la extensión de la reacción. Un descenso en la selectividad nos lleva a reacciones no deseadas como la oxidación de SO_2 a SO_3 , cuya importancia depende de las propiedades del catalizador y la temperatura de los gases de combustión. La cantidad de SO_3 también depende de la concentración original de SO_2 en los gases de combustión.

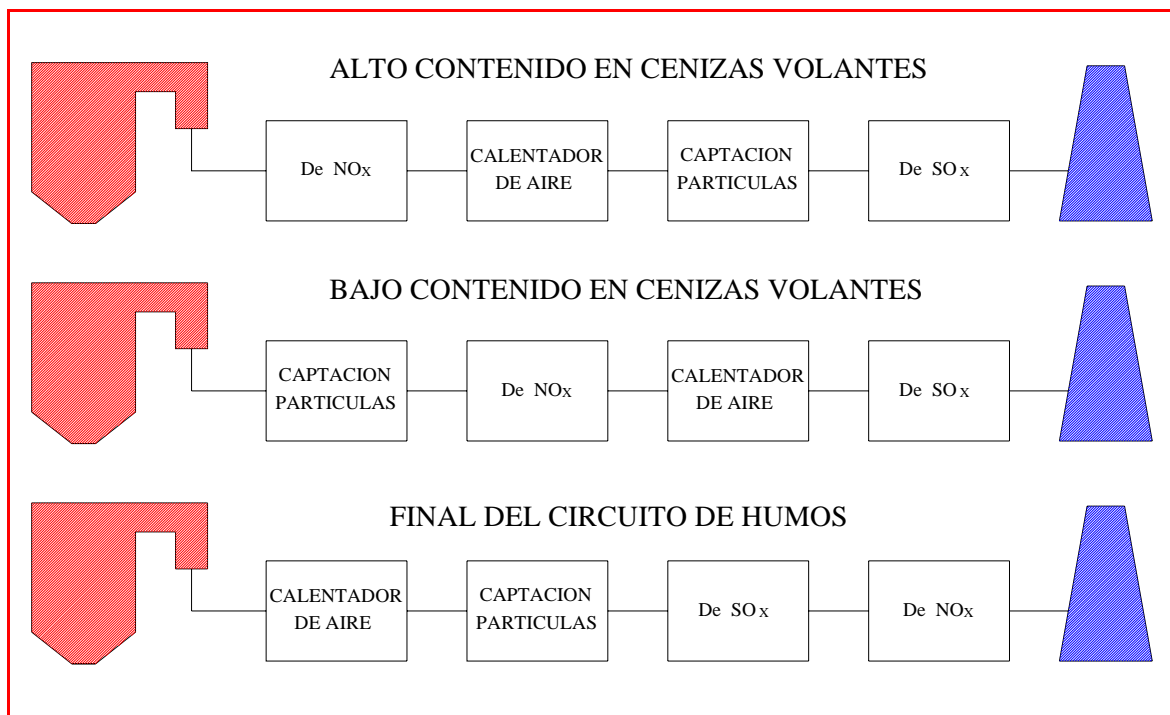


Figura 20. Disposiciones del equipo SCR con relación a los demás equipos

Hay tres configuraciones básicas a la hora de implantar un reactor SCR, en la secuencia de los conductos de los gases de combustión. El principal factor que condiciona la elección de una configuración u otra, es que las condiciones, como temperatura de los humos, sean las adecuadas para el catalizador usado. Las diferentes disposiciones del reactor SCR utilizadas, se pueden observar en la figura 20.

High-dust: es la disposición más utilizada por ser la más económica. El reactor SCR se dispone entre el economizador y el calentador de aire, donde la elevada temperatura de gases es más apropiada para los catalizadores. Las altas cargas de cenizas en esta zona requieren de catalizadores con alta resistencia a la obstrucción y erosión, prefiriéndose las geometrías de placa a las de panales. La vida de los catalizadores así como su resistencia a la erosión han sido mejoradas para esta configuración. De todas formas, nos encontramos con dos inconvenientes: primero, el alto contenido en cenizas volantes y los venenos para el catalizador contenidos en los humos, que implican una disminución de la actividad y de la eficiencia de reducción de NO_x ; en segundo lugar, la necesidad de grandes espacios cerca de la caldera cuando se quiere implantar en una instalación existente

Final del circuito de humos: con esta disposición se evitan los inconvenientes que encontrábamos en la anterior. El reactor SCR se coloca entre un precipitador electrostático y el calentador de aire. Su mayor ventaja es la menor fatiga mecánica a la que está sometido el catalizador, que redundará en una mayor vida operativa. Con este sistema, es necesario el uso de precipitadores calientes. Por este motivo puede resultar demasiado cara su instalación en una caldera antigua. Además hay más peligro de corrosión del calentador de aire por deposición de bisulfato de amonio

Tail-end: esta disposición es la más conveniente para instalaciones existentes, debido a la menor exposición del catalizador a la abrasión, corrosión y desactivación. Además el volumen de catalizador es menor que en la configuración High-dust, puesto que se puede usar un menor tamaño de paso. Sin embargo, el flujo de gas entrante ha de ser calentado con quemadores adicionales que usan fundamentalmente gas natural, con objeto de alcanzar la temperatura necesaria para la catálisis. Para un catalizador de coque activado el intercambio de calor desde los humos al gas limpio, es normalmente suficiente.

Como se ha visto el parámetro fundamental que rige la operación con un equipo SCR, es la pérdida de amoníaco no reaccionado. Esta pérdida sucede por la reacción incompleta del NH_3 inyectado, con el NO_x , y como consecuencia se emiten pequeñas cantidades de NH_3 que salen del reactor con los humos. Este efecto aumenta con la relación NH_3/NO_x , y con la disminución de actividad del catalizador y puede conducir a:

- Formación de sulfatos de amonio, que se depositan en los dispositivos situados aguas abajo, como el catalizador y el calentador de aire.
- Contenidos de NH_3 en las aguas residuales procedentes de equipos de desulfuración.
- Incremento de la concentración del NH_3 en las cenizas volantes.

Las principales ventajas de la tecnología SCR son:

- Este proceso puede usarse con muchos combustibles utilizados en los procesos de combustión: gas natural, fuel-oil y carbón.
- La conversión del NO_x no crea ningún residuo secundario.
- La emisión de NO_x puede reducirse en un 90 % o más
- El índice de reducción del NO_x mediante SCR depende del NO_x conseguido al aplicar las medidas primarias en la combustión.

La inversión en un equipo de Reducción Catalítica Selectiva es considerable. El precio por tonelada de NO_x reducida varía entre los diferentes tipos de caldera. Las calderas con

quemadores tangenciales tienen un coste por tonelada más elevado porque tienen niveles de emisión originales más bajos. El coste de los reactivos es relativamente menor que en las plantas de Reducción Selectiva no Catalítica (SNCR).

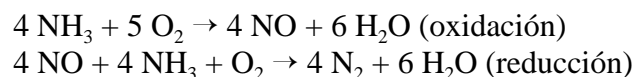
La inversión para instalaciones existentes de un proceso SCR con índices de reducción de NO_x entre 60-90 %, se encuentran comprendidos entre 50-100 i /kWe , donde el valor inferior corresponde con los costes de inversión de las instalaciones de mayor potencia, y el valor superior a las de menor potencia. Los factores que contribuyen a estos costes son: la potencia de la instalación, la concentración de NO_x en los humos de entrada y la dificultad que entrañen las modificaciones que se necesiten introducir en la instalación existente. Los costes de operación relativos al agente reductor son aproximadamente de 75 i /t de NO_x eliminado para el amoníaco licuado y de 250 i /t de NO_x eliminado para una solución de urea al 40 %. Los costes de operación y mantenimiento para una planta de 800 MW se sitúan entre 1500-2500 i /t de NO_x eliminada. Los costes anuales totales ascienden a 3,2-3,8 i /MWh producido y 900-1090 i /t de NO_x eliminada, para rendimientos en la desnitrificación de aproximadamente un 80 %.

Los costes de operación dependen de la configuración del SCR utilizada. Con una disposición en el final del circuito de humos, los humos de combustión deben de ser recalentados antes de pasar por el dispositivo de SCR. Esto puede suponer un consumo de electricidad de entorno al 2 % de la capacidad eléctrica de la planta. En aplicaciones en las que este recalentamiento no sea necesario, los costes de operación se deben principalmente al consumo de agente reductor.

2.2.2.2. Reducción selectiva no catalítica (SNCR)

El proceso de reducción selectiva no catalítica (SNCR) es otra medida secundaria para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno. Opera sin catalizador, a temperaturas entre 850-1100 °C. Este rango de temperaturas depende fundamentalmente del agente reductor usado (amoníaco, urea o amoníaco cáustico). La mayoría de las unidades que utilizan este sistema, son pequeñas calderas industriales y plantas de lecho fluido. En instalaciones de turbinas de gas no se emplea debido a los rangos de temperaturas requeridos. Se ha informado sobre una demostración realizada con un sistema SNCR de urea en una central de carbón de 600 MWe en USA.

Las reacciones que tienen lugar cuando se utiliza amoníaco como reductor son las siguientes:



Un sistema SNCR está formado por dos unidades operacionales:

- La unidad de almacenamiento del reductor, que incluye también sistemas de refrigeración y evaporación
- La unidad de inyección del aditivo en la caldera de la planta, que permite que tengan lugar las reacciones de descomposición de los óxidos de nitrógeno en nitrógeno molecular y

agua.

El rango de temperaturas tiene gran importancia, por encima, este el agente reductor puede oxidarse, lo que conlleva la producción de NO_x adicional, mientras que por debajo de este rango de temperaturas, las reacciones del proceso se pueden ver frenadas, dando lugar a una excesiva emisión de agente reductor no reaccionado. Además, cuando se producen variaciones en la carga de la caldera el rango de temperaturas fluctúa. Para ajustar el rango de temperaturas adecuado con una buena distribución del agente inyectado, se necesitan varios niveles de inyección como se muestra en la figura 21.

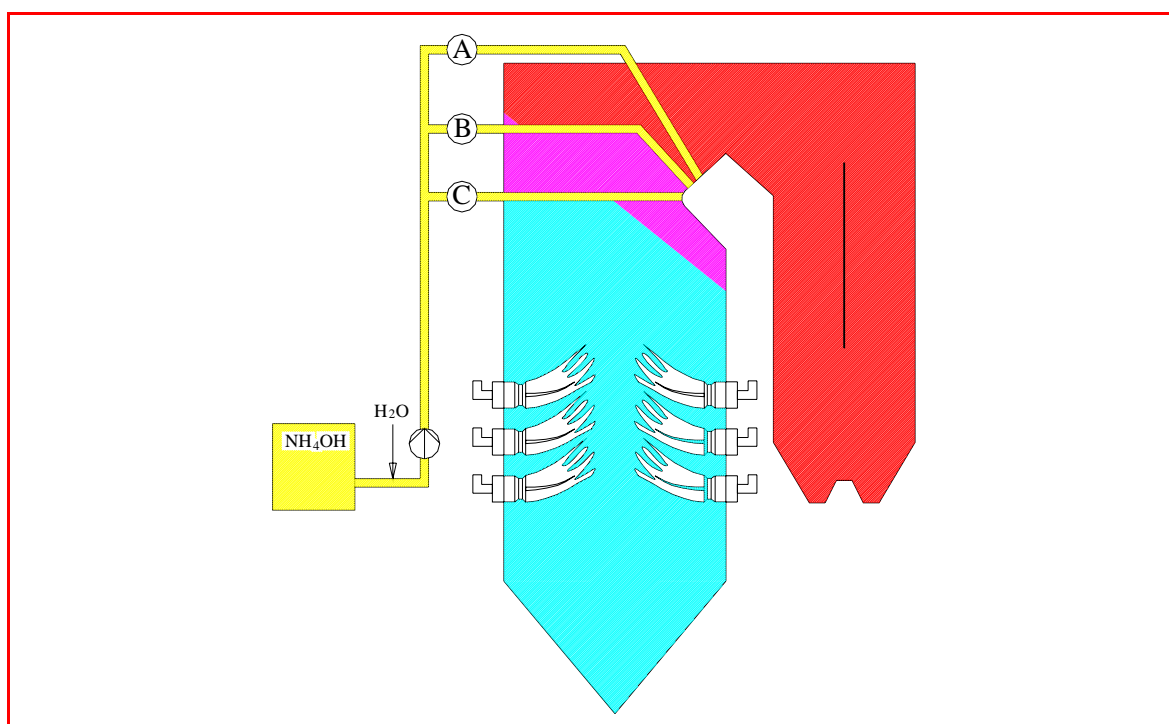


Figura 21. Distintos niveles de inyección de agente reductor en el proceso SNCR

El rango óptimo de temperaturas de reacción también está influenciado por la concentración de O_2 , CO y SO_2 en los humos. Altas concentraciones de CO , las cuales pueden estar producidas por la operación con quemadores de bajo NO_x , causan una disminución en la eficiencia de reducción de NO_x . Una alta concentración de SO_2 incrementa el rango de temperaturas necesario para un buen funcionamiento.

Para que la eficacia de la reducción sea alta y las pérdidas de agente reductor no reaccionado sean bajas, debe de asegurarse una buena mezcla del agente reductor con los humos. Además de una buena distribución y mezcla, el tamaño de las gotas de agente reductor es otro parámetro de gran relevancia. Las gotas pequeñas podrían evaporarse demasiado rápido y reaccionar a temperaturas excesivamente altas, provocando un bajo índice de reducción de emisiones de NO_x , mientras que gotas grandes podrían evaporarse demasiado despacio y

reaccionar a temperaturas excesivamente bajas, con lo que se produciría un incremento en las pérdidas de agente reductor no reaccionado.

Las pérdidas de agente reductor no reaccionado, debidas sobre todo a bajas temperaturas de operación, pueden causar corrosión y ensuciamiento de las superficies metálicas, en particular del precalentador de aire, cuando este reacciona con compuestos ácidos como SO_3 y H_2SO_4 para formar bisulfato de amonio cuando se usa amoníaco como reductor, o ácido cianhídrico, cuando se utiliza urea.

Se pueden utilizar varias sustancias para transportar el agente reductor e inyectarlo en la caldera, como aire a presión, vapor o agua. También se puede realizar esta inyección utilizando los dispositivos de las medidas primarias, como los OFA y la recirculación de gases de combustión.

La elección del aditivo reductor también tiene influencia en la formación de óxido nitroso (N_2O). El uso de amoníaco y amoníaco cáustico causa insignificantes emisiones de N_2O , mientras que con el empleo de urea, las cantidades formadas son relativamente altas. Para solucionar este problema y casi evitar la formación de N_2O , se puede inyectar la urea con el aire de combustión completa (burn-out air). Además el uso de urea como aditivo en el proceso SNCR causa mayores problemas de corrosión que con amoníaco y amoníaco cáustico. Por este motivo, los materiales deben de escogerse con mucho cuidado.

La mayor parte de los problemas con el proceso SNCR, se deben a una mala distribución del aditivo en la caldera. Se tienen que mejorar los sistemas de distribución del agente en los humos.

La descomposición de los óxidos de nitrógeno y el amoníaco-urea en nitrógeno y agua depende de la temperatura del proceso y los tiempos de residencia, así como de la relación reductor/ NO_x . La relación reductor/ NO_x es mayor a la del proceso SCR. El rango de temperaturas de operación para el amoníaco es de 850-1000 °C, siendo la temperatura óptima de 870 °C. Cuando se utiliza urea este rango es más amplio (800-1100 °C), con una temperatura óptima de 1000 °C.

El tiempo de residencia requerido para estos rangos de temperatura varía entre 0,2-0,5 segundos. Este tiempo de contacto es bastante inestable, por lo que la relación reductor/ NO_x debe de ser superior a la estequiométrica. Se requiere de una optimización de esta relación. La eficiencia de reducción de NO_x es mayor con altas relaciones, pero al mismo tiempo se producen mayores pérdidas de agente reductor, produciendo problemas de corrosión y ensuciamiento. La relación reductor/ NO_x óptima para neutralizar ambos efectos es de 1,5-2,5.

El equipo de SNCR es fácil de instalar y no requiere mucho espacio, aunque se requiera más de un nivel de inyección. La eficiencia de reducción del proceso SNCR es baja, por lo que solo debe usarse en instalaciones que tengan pequeños niveles de emisión. También puede ser útil en instalaciones que cuenten con medidas primarias de reducción de NO_x . Por el contrario no es una técnica muy apropiada para calderas que funcionen con variaciones de carga o con combustible de distintas calidades.

Los actuales costes de construcción de un equipo SNCR dependen del tipo de caldera y sus características de operación. Los costes de inversión de esta tecnología varían entre 5-15 € /kWe, mientras que los costes anuales totales son de 0,5-3,5 € /MWh producido, y 550-1210 € /t de NO_x eliminada. De acuerdo con algunas estimaciones, los costes de reducción son aproximadamente de 2500 € /t de NO_x eliminada para una instalación de carbón con 250 MWt de potencia y que opera 4000 h/año.

Resumen de las medidas secundarias para la reducción de emisiones de NO_x

Medida secundaria	Índice de reducción de NO _x	Otros parámetros de operación		Notas
		Parámetro	Valor	
Reducción catalítica selectiva (SCR)	80-95 %	Temperatura de operación	320-420 °C (high-dust) 260-320 °C (tail-end)	(1) (2) (3) (4)
		Agente reductor	Amoniaco, urea	
		Relación NH ₃ /NO _x	0,8-1,0	
		NH ₃ no reaccionado	< 20mg/Nm ³	
		Disponibilidad	> 98 5	
		Relación de conversión SO ₂ /SO ₃ con la catálisis	1,0-1,5 % (tail-end)	
		Consumo de energía como % de la producción eléctrica	0,5 % (high-dust) 2 % (tail-end)	
		Caída de presión en el catalizador	4-10 (10 ² Pa)	
Reducción selectiva no catalítica (SNCR)	30-50(80) %	Temperatura de operación	850-1050 °C	(5) (6)
		Agente reductor	Amoniaco, urea	
		Relación NH ₃ /NO _x	1,5-2,5	
		Disponibilidad	> 97 %	
		Consumo de energía como % de la producción eléctrica	0,1-0,3 %	
		Tiempo de respuesta dentro del rango de temperaturas	0,2-0,5 s	
<p>Notas</p> <p>(1) La cantidad de NH₃ no reaccionado aumenta con la relación NH₃/NO_x, pudiendo causar problemas, como un alto contenido en NH₃ en las cenizas. Esto se puede resolver utilizando mayores volúmenes de catalizador o mejorando la mezcla NH₃ y NO_x en los humos.</p> <p>(2) La reacción incompleta entre el NH₃ y NO_x puede inducir a una formación de sulfatos de amonio que se depositan aguas abajo en el catalizador o en el calentador de aire o ven a parar a las aguas residuales de los sistemas de desulfuración o a las cenizas volantes.</p> <p>(3) la vida del catalizador es de 4 a 5 años en instalaciones de carbón, 7 a 8 para fuel-oil y más de 10 para gas.</p> <p>(4) Puede incrementarse la emisión de metales.</p> <p>(5) Aunque algunos fabricantes han informado sobre índices de reducción de NO_x cercanos a un 80 %, los valores más comunes son de 30-50 % con diferentes condiciones de operación. Mayores reducciones pueden conseguirse en calderas específicas donde las condiciones sean favorables.</p> <p>(6) Los sistemas SNCR no se pueden utilizar en instalaciones para turbinas de gas, debido a los tiempos de residencia y rangos de temperatura requeridos.</p>				

