

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

FALLA DE ORIGEN

"CONTROL DE EMISIONES DE OXIDOS DE NITROGENO
EN FUENTES DE COMBUSTION ESTACIONARIA"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

AVILA TORRES PALEMON
RAMIREZ MATEOS VICTOR

ASESOR: ING. ARIEL SAMUEL BAUTISTA SALGADO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLANA. M.
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLANA



Departamento de
Exámenes Profesionales

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLANA

VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLANA
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Control de emisiones de Oxidos de Nitrógeno en fuentes
de combustión estacionaria.

que presenta el pasante: Palomón Avila Torres
con número de cuenta: 8501064-0 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico ; en colaboración con :
Victor Ramirez Mateos.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 4 de ABRIL de 1995

- PRESIDENTE I.Q. Fernando Orozco Ferreyra
- VOCAL I.Q. Ariel Bautista Salgado
- SECRETARIO M. en C. Luis Cedeño Caero.
- PRIMER SUPLENTE M. en Ricardo P. Hernández García.
- SEGUNDO SUPLENTE I.Q. Gilberto A. Amaya Ventura.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a:

Ing. Ariel Samuel Bautista Salgado

G.F.B. Marisol Torres Ruiz

Por su apoyo y orientación para la realización del presente trabajo.

Quisieramos dejar constar de nuestros agradecimientos a las siguientes personas, que de una u otra forma colaboraron para la realización de esta tesis.

I.O. Fernando Orozco Ferreyra

M. en C. Luis Cedeño Caero

M. en C. Ricardo P. Hernandez García

I.O. Gilberto A. Amaya Ventura

A mi madre

Dolores Torres Reinford

A mis hermanos y familiares

Y a todas aquellas personas que han contribuido a mi formación moral y profesional.

PALEMON AVILA TORRES

A mis padres

Víctor Ramírez Sánchez

Esperanza Mateos Sandoval

A mis hermanos y a mi novia

Gracias a su apoyo, esfuerzo y buenos ejemplos he logrado realizar mi carrera profesional que es mi mejor herencia.

VICTOR RAMIREZ MATEOS

INDICE

1.0-	INTRODUCCION.....	1
2.0-	ANTECEDENTES.....	4
2.1-	Oxidos de nitrógeno que contribuyen a la contaminación....	4
2.1.1-	Oxidos de nitrógeno como contaminantes.....	5
2.2-	Fuentes de producción de óxidos de nitrógeno.....	7
2.3-	Efectos nocivos de los óxidos de nitrógeno y parámetros permitidos en la atmósfera.....	12
3.0-	TECNICAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE NOx.....	16
3.1-	Técnicas para reducir la formación de NOx.....	16
3.2-	Técnicas de eliminación (química o física) de NOx en los gases de combustión.....	23
3.2.1-	Clasificación de los procesos de Tratamiento de Gases de Combustión (T.G.C.).....	24
3.2.2-	Procesos T.G.C. en seco para la eliminación de NOx.....	26
3.2.3-	Procesos T.G.C. húmedos para eliminación de NOx.....	36
4.0-	ESTRATEGIA A SEGUIR EN LA IMPLEMENTACION DE UNA TECNICA PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE CONTAMINANTES INDUSTRIALES.....	40
4.1-	Minimización de contaminantes.....	40
4.2-	Elementos de un programa de minimización de contaminantes.....	43
4.3-	Técnicas de minimización de contaminantes.....	46
4.4-	Implementación de las técnicas de minimización de contaminantes.....	47
	CONCLUSIONES.....	53
	BIBLIOGRAFIA.....	55

1. 0 INTRODUCCION

1.0. - INTRODUCCION

Durante los últimos años, la contaminación se ha vuelto un problema serio a nivel mundial.

Algunos autores definen la contaminación atmosférica como la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean estas gaseosas, líquidas, sólidas o una combinación de estas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia tal que pueden provocar efectos nocivos a la flora, la fauna, la salud y un deterioro a los bienes de uso.

El aumento de contaminación día con día trae como consecuencia que se tengan que tomar cada vez medidas más drásticas contra la contaminación tanto a nivel social como industrial llegando al grado de tener que suspender el uso de automóviles un día a la semana así como el cierre parcial o total de algunas industrias que aportan una gran cantidad de desechos químicos que contribuyen al aumento de la contaminación. Tal es el caso de la refinería que se encontraba localizada en Azcapotzalco. Para combatir este problema se hacen monitoreos a través de inspecciones a las empresas las cuales tienen que cumplir con ciertas normas e índices de emisión de contaminantes; sin embargo, todo esto no ha sido suficiente para controlar la contaminación del país.

Unos de los contaminantes que se encuentra en mayor proporción son los óxidos de nitrógeno, que corresponden a los compuestos más importantes en las reacciones que forman los oxidantes atmosféricos, que provienen en gran parte de procesos de combustión en donde se alcanzan temperaturas elevadas, formándose los óxidos por combinación de N_2 y O_2 del aire.

El peligro que presentan los óxidos de nitrógeno esta vinculado con la acción de la luz solar que incide sobre la atmósfera

contaminada, dando lugar a procesos fotoquímicos con la producción de contaminantes secundarios de mayor toxicidad como el Ozono (O₃) y el nitrato de peroxibenzoilo, este último sospechoso de ser un agente cancerígeno. pueden dar lugar a la formación de ácido nítrico, perjudicial para el suelo y el agua donde se haya descargado finalmente.

Las técnicas que se han desarrollado para el control de emisiones de óxidos de nitrógeno se dividen en dos grupos: el primero consiste en reducir la formación de óxidos de nitrógeno antes de la combustión. El segundo consiste en eliminar los óxidos de nitrógeno después de la combustión. Existe la posibilidad de poder combinar dos o más técnicas para mejorar la eficiencia.

Se ha demostrado que la reducción catalítica selectiva con amoniaco puede alcanzar hasta un 90% de eficiencia en aplicaciones comerciales. además tiene un amplio rango de aplicación en cuanto a su control el cual depende del proceso, así como del tipo de combustible que se este utilizando.

OBJETIVOS

Describir las técnicas para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno en fuentes de combustión estacionarias.

Recomendar en base a eficiencia una técnica para el control de emisiones de óxido de nitrógeno en fuentes de combustión estacionarias.

ALCANCE

Para alcanzar los objetivos planteados, en el segundo capítulo se hace una descripción general de los óxidos de nitrógeno, sus fuentes de generación, y sus efectos nocivos.

En el tercer capítulo se describen las técnicas desarrolladas para el control de emisiones de óxidos de nitrógeno, en base al principio de su funcionamiento, esto es antes de la combustión se impide la formación de dichos óxidos, después de la combustión se eliminan los óxidos formados.

En el capítulo cuatro se plantean las estrategias a seguir para implementar una técnica de reducción de contaminantes, algunas de las ventajas que se obtienen al implantar una técnica de control ambiental.

Finalmente se recomienda una técnica efectiva para el control de emisiones de óxidos de nitrógeno.

2.0 ANTECEDENTES

2.0 .- ANTECEDENTES

En este capítulo se menciona a los óxidos de nitrógeno que contribuyen a la contaminación así como el comportamiento que tienen en la atmósfera y los parámetros permitidos en la misma.

Se menciona las principales fuentes de producción de óxidos de nitrógeno y los efectos que causan al medio ambiente y al hombre.

2.1.- OXIDOS DE NITROGENO QUE CONTRIBUYEN A LA CONTAMINACION.

Los óxidos de nitrógeno son contaminantes producidos por el ambiente urbano; se conocen siete óxidos de nitrógeno distintos los cuales se muestran en la tabla 2.0, normalmente sólo se detectan tres de ellos en la atmósfera, que son el óxido de dinitrógeno (N_2O) el cual es un gas incoloro, no inflamable ni tóxico, con un aroma y sabor dulce; óxido nítrico u óxido de nitrógeno (NO) es también incoloro y no inflamable, pero inodoro y tóxico; dióxido de nitrógeno (NO_2) es un gas pardo-rojizo, no es inflamable pero sí tóxico y se caracteriza por un olor muy asfixiante.

Los óxidos de nitrógeno son precursores del ozono mediante el ciclo fotolítico del NO_2 .

Aproximadamente 150 millones de toneladas de óxidos de nitrógeno son emitidas hacia la atmósfera cada año, estas son producidas por fuentes naturales y antropogénicas. Casi todo el N_2O atmosférico proviene de fuentes naturales, el NO atmosférico proviene tanto de fuentes naturales (80%) como antropogénicas (20%), mientras que casi todo el NO_2 es de origen antropogénico.

La eliminación de NO_x de la atmósfera conlleva a la conversión de los óxidos de nitrógeno en ácido nítrico que se elimina como sales de

Tabla 2.0.- OXIDOS DE NITROGENO

OXIDO	FORMULA	ESTABILIDAD EN LA ATMOSFERA
Oxido de dinitrógeno	N_2O	Estable
Oxido de nitrógeno	NO	Estable
Trióxido de dinitrógeno	N_2O_3	Inestable $N_2O_3 = NO + NO_2$
Dióxido de nitrógeno	NO_2	Estable
Tetróxido de dinitrógeno	N_2O_4	Inestable $N_2O_4 = 2NO_2$
Pentóxido de dinitrógeno	N_2O_5	Inestable $N_2O_5 = N_2O_3 + O_2$
Trióxido de nitrógeno	NO_3	Inestable (No aislado)

nitrato (nitrato de peroxiacetilo, nitrato de peroxibenzoilo) que forman parte de la lluvia ácida y la niebla fotoquímica, que se origina por reacciones fotoquímicas provocadas por la acción de la radiación solar. Los compuestos de nitrógeno más nocivos en la lluvia ácida son el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno; el ozono y los nitratos de peroxiacilo son contaminates secundarios. Concentraciones muy bajas de alguno de estos compuestos causan daños a la vegetación y cantidades ligeramente superiores ocasionan efectos desagradables en los seres humanos, especialmente en el sistema respiratorio.

2.1.1.- OXIDOS DE NITROGENO COMO CONTAMINANTES

La contaminación del aire por óxidos de nitrógeno se considera generalmente en términos de NO y NO_2 , a pesar de la presencia en la atmósfera de cantidades significativas de N_2O . Hay que señalar que la velocidad de emisión en fuentes que están relacionadas con las actividades humanas han aumentado en un 25%.⁽¹⁴⁾ Una vez en la atmósfera, tanto el NO como el NO_2 entran en un conjunto natural de

reacciones fotoquímicas. Dichas reacciones en conjunto se conocen como ciclo fotolítico del NO₂, son consecuencia directa de la interacción entre la luz solar y el NO₂, el ciclo y las reacciones del ciclo fotolítico se ilustran en la figura 2.1.1.

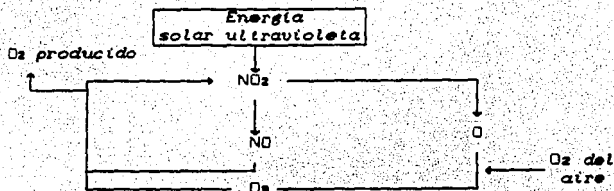


Figura 2.1.1. CICLO FOTOLITICO DEL NO₂(⁷)

Los pasos del ciclo ilustrados en la figura 2.1.1 se describen a continuación:

- 1.- El NO₂ absorbe energía en forma de radiación ultravioleta procedente del sol.
- 2.- La energía absorbida rompe las moléculas de NO₂ para dar moléculas de NO y átomos de oxígeno (O), el oxígeno atómico producido es muy reactivo.
- 3.- Los átomos de oxígeno producidos reaccionan con el oxígeno atmosférico (O₂) produciendo ozono (O₃), un contaminante secundario.
- 4.- El ozono reacciona con el NO para dar NO₂ y O₂, completándose el ciclo.

La velocidad de las reacciones son función de la intensidad de la luz solar; estas reacciones y sus productos son importantes en las estaciones en que el flujo cenital del sol alcanza un máximo.

Se considera como contaminante únicamente al NO y NO₂ debido a que:

El NO y NO₂ son tóxicos, mientras que el N₂O no lo es.

El NO y NO₂ participan en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y el N₂O no.

El NO y NO₂ presentan fuentes antropogénicas de generación importantes mientras el N₂O no.

Esto último es importante ya que se considera una fuente de generación antropogénica, la industrial.

Cabe hacer mención que la notación de NO_x se usa para representar colectivamente al NO y NO₂.

2.2.- FUENTES DE PRODUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO.

La fuente más importante de generación de N₂O atmosférico es la actividad bacteriana en el suelo, que causa la descomposición de compuestos nitrogenados y donde los microorganismos provocan la degradación del nitrógeno proteico a nitrógeno y N₂O. La velocidad máxima de producción de N₂O depende de las condiciones óptimas de la actividad de los microorganismos del suelo y un abastecimiento proteico abundante.⁽⁷⁾ El mecanismo químico exacto del proceso aún no se ha determinado, pero significa una producción anual estimada en unos 500 millones de toneladas de N₂O. Al N₂O no se considera tóxico debido a que el proceso de fotodisociación a NO no transcurre en la tropósfera sino en la tropopausa de acuerdo con la siguiente reacción.



La actividad bacteriana es responsable de una producción anual de

430 millones de toneladas de NO.⁽⁷⁾ La combustión es la principal fuente antropogénica de generación de óxidos de nitrógeno; durante la combustión a temperaturas elevadas el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan para formar NO y NO₂. Las cantidades relativas producidas dependen de la temperatura de combustión y de la proporción presente de nitrógeno y oxígeno. El NO₂ formado es el 10% total de los óxidos de nitrógeno generados.

Se calcula que los procesos de combustión emiten 163 millones de toneladas de óxidos de nitrógeno; la masa de contaminantes está calculada en términos de NO₂, pues esta es la forma que adopta el NO al entrar a la atmósfera.

Las fuentes naturales de emisión se distribuyen homogéneamente en el planeta, mientras que las antropogénicas se generan en zonas industriales y en ciudades provocando una mayor concentración de contaminantes en estas áreas. El 95.6 % de estas emisiones proceden de dos fuentes: el transporte (combustión de carburantes) y la combustión estacionaria (industrial).

A manera de ilustración se observa en la tabla 2.1 la distribución de los niveles de emisión de NO_x en los Estados Unidos en 1970.

Durante los procesos de combustión los óxidos de nitrógeno que se forman por la fijación térmica de nitrógeno atmosférico se denomina NO_x térmico; de igual forma la conversión del nitrógeno unido químicamente al combustible se denomina NO_x combustible.

Así para el gas natural, toda la emisión de NO_x es resultado de la fijación térmica, en cambio para el aceite residual industrial y carbón la contribución del Nitrógeno unido al combustible puede ser significativa y bajo ciertas condiciones de operación ser predominante.

Tabla 2.1 EMISIONES A NIVEL NACIONAL DE OXIDOS DE NITROGENO EN ESTADOS UNIDOS DE AMERICA. (7)

FUENTE	EMISIONES millones de toneladas/año	PORCENTAJE DE EMISION DE NOx
TRANSPORTE	11.7	51.5
Vehículo a motor	9.1	40.1
Gasolina	7.8	34.4
Diesel	1.3	5.7
Aviones	0.4	1.8
Buques	0.2	0.9
Ferrocarriles	0.1	0.4
Empleo fuera de carreteras de carburantes para motor	1.9	8.4
COMBUSTION DE CARBURANTES FUENTE ESTACIONARIA	10.0	44.1
Gas natural	4.7	20.7
Carbón	3.9	17.2
Fuel-oil	1.3	5.7
Madera	0.1	0.4
PERDIDAS EN PROCESOS INDUSTRIALES	0.2	0.9
Fabricación de ácido nítrico	0.1	0.4
Otros	0.1	0.4
ELIMINACION DE RESIDUOS SOLIDOS	0.4	1.8
Creación al aire libre	0.3	1.3
Otros	0.1	0.4
VARIOS	0.4	1.8
Creaciones agrícolas	0.3	1.3
Incendios forestales	0.1	0.4

Datos tomados de "Nationwide Air Pollutant Emission Trends" de la U.S. Environmental Protection Agency, pag. 26, 44, 52 (Publicación AP-115, enero 1973).

La velocidad de formación de NO_x depende de la temperatura. La energía necesaria es generada en los procesos de combustión, en el intervalo de temperaturas de (1300 a 2500 °C), a estas temperaturas el oxígeno molecular generalmente estable se disocia en átomos de oxígeno los cuales son más reactivos, estos atacan a otras moléculas de N₂ para formar los NO_x.

El óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno están relacionados por el siguiente equilibrio:



La formación de NO₂ en la atmósfera a través de NO transcurre con lentitud, lo que está en clara contraposición con la producción casi inmediata de humos pardos de NO₂ a partir de las altas concentraciones de NO.

Las principales fuentes de NO son la oxidación de NH₃ y los procesos de combustión a temperaturas elevadas que ocurren en la tropósfera. El NO se forma en los gases de la flama de combustión a expensas de nitrógeno y oxígeno del aire utilizado para quemar el combustible según lo muestran las siguientes reacciones: (2.8)



Estas reacciones se desarrollan conjuntamente en los gases de combustión y son responsables de la concentración de oxígeno atómico. Para una combustión en exceso de aire con una concentración constante de átomos de nitrógeno, es posible demostrar que la velocidad de producción de NO se aproxima a la ecuación:

$$\frac{\delta(NO)}{\delta t} = 2K_1(O)(N_2)$$

El valor de K₁ es de $1.1 \times 10^{11} \exp(-75400/RT)$ dm³/mol s, lo cual pone de manifiesto que el principal factor en la producción de NO, en condiciones de combustión normal es la temperatura. Cuanto más elevada

es la temperatura mayor es la producción de NO. La formación de NO por unidad de combustible quemado sigue el orden Carbón > aceite > gas natural, ya que esta es la secuencia de la temperatura media de combustión.

Durante la combustión los gases que reaccionan están a temperaturas de flama durante un tiempo muy corto. Por tanto, la velocidad de reacción debe ser elevada antes de que se produzcan grandes cantidades de NO según la tabla 2.2; la velocidad de reacción medida según el tiempo para formar 500 ppm de NO se reduce a temperaturas inferiores a los 1700°C, pero aumenta rápidamente a temperaturas más elevadas. El tiempo de residencia de los gases en la zona de combustión y la temperatura de la flama, determinan la cantidad de NO que realmente se forma.

Tabla 2.2. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE LAS REACCIONES ⁽⁷⁾

TEMPERATURA	CONC. DE NO EN EL EQUILIBRIO ppm	TIEMPO DE FORMACION DE 500 ppm DE NO (s)
27°C	$1.1 \cdot 10^{-10}$	α
527°C	0.77	α
1316°C	550	1370
1760°C	2600	1.10
1980°C	4150	0.117

La mayor parte de NO_x se emiten en forma de NO. Al alejarse de la zona de combustión, los efluentes que contienen NO se enfrían con rapidez a medida que se mezclan con el aire. Una vez que la temperatura desciende por abajo de 600°C es razonable suponer que empieza a formarse el NO₂ ya que a temperaturas superiores a esta el NO₂ es inestable.

La tabla 2.3 indica el tiempo necesario para oxidar el NO a NO₂ donde se dan los tiempos requeridos para conseguir una conversión del 25, 50 y 90 %. Estas pruebas se realizaron con un 20 % de oxígeno en exceso a 20°C.

Tabla 2.3. VELOCIDAD DE OXIDACION DEL OXIDO NITRICO EN EL AIRE (20% DE O₂) A 20°C.⁽⁷⁾

CONCENTRACION INICIAL DE NO (ppm)	TIEMPO DE OXIDACION		
	25%	50%	90%
10000	8.4 s	24 s	3.6 min
1000	1.4 min	4 min	36 min
100	14.0 min	40 min	6 hr
10	2.3 hr	7 hr	63 hr
1	24.0 hr	72 hr	648 hr

El nitrógeno unido al combustible como fuente de emisión de NO_x ha sido reconocido últimamente. Estudios recientes indican que el NO_x combustible puede llegar a ser predominante ya que se ha encontrado que contribuye hasta en un 50% del total del NO_x.

2.3.- EFECTOS NOCIVOS DE LOS OXIDOS DE NITROGENO Y PARAMETROS PERMITIDOS EN LA ATMOSFERA.

Aunque no se cuenta con un criterio de calidad del aire para los óxidos de nitrógeno, si lo hay para una de sus formas químicas, el dióxido de nitrógeno; la Norma Mexicana de Calidad del Aire establece en promedio 0.21 ppm como máximo ⁽¹⁰⁾.

El NO y el NO₂ son potencialmente peligrosos para la salud. Los estudios de mortalidad animal indican que el NO₂ es unas cuatro veces más tóxico que el NO. Se han reportado casos de muerte humana

provocados por envenenamiento de NO.

A la concentración que se encuentra actualmente en la atmósfera, el NO no es irritante y no se considera como un peligro para la salud. La mayor capacidad tóxica que presenta a las concentraciones del aire ambiental, es su capacidad de oxidarse y convertirse en NO₂ que es más nocivo.

Los efectos del NO₂ demostrados sobre animales y seres humanos están confirmados casi por entero al contacto respiratorio, como la irritación de las mucosas y solo se dan con niveles de NO₂ superiores a los que se hayan en la atmósfera actualmente. El aumento de la dosis desemboca en la siguiente secuencia de efectos: percepción olfativa, irritación nasal, incomodidades respiratorias, dolores respiratorios agudos, edema pulmonar y finalmente la muerte. El umbral inferior olfativo para este gas en el ser humano se considera comprendido en el intervalo de 1 - 3 ppm. lo cual explica que sea difícil su detección nasal en casos de niebla fotoquímica donde la concentración máxima normal es de 0.3 ppm. Las concentraciones de NO₂ superiores a 100 ppm son letales para la mayor parte de las especies animales, obedeciendo el 90% de las muertes a edemas pulmonares.

Las pruebas de daños en las plantas provocados por una exposición directa a los NO_x atmosféricos se limitan por lo común a observaciones efectuadas de fuentes industriales específicas. Se han observado daños a las plantas debidos a elevados niveles atmosféricos de NO₂ cerca de donde hay industrias productoras de ácido nítrico. Se sabe que concentraciones de NO₂ superiores a 2 ppm, lesionan a las plantas sensibles, es raro que se den concentraciones de esta magnitud en la atmósfera, pero hay cantidades de NO₂ (al rededor de 0.6 ppm.) capaces de inhibir la fotosíntesis de algunas plantas, aunque por ahora se desconoce el mecanismo de este fenómeno. A concentraciones inferiores,

los vegetales absorben NO y NO_2 de la atmósfera sin daños apreciables. La velocidad de captación de NO_2 es casi 20 veces mayor que la de NO y su absorción por las plantas debe ser importante en el proceso total de su nutrición nitrogenada. No hay pruebas de daños causados por NO a las plantas fuera de laboratorios.

Experimentos controlados de laboratorio han proporcionado la mayor parte de lo que se conoce como toxicidades de NO_x en las plantas.

Los efectos de la exposición a bajos niveles de NO_2 durante extensos periodos de tiempo son menos evidentes y serían de tipo muy aproximado a los que se dan en el aire contaminado.

Los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2) ejercen daño muy notable sobre otros materiales. Por su carácter oxidante, el NO_2 actúa como agente de decoloración de ciertos tintes.

RESUMEN DEL CAPITULO:

Los óxidos de nitrógeno son contaminantes producidos por fuentes antropogénicas y naturales. La contaminación del aire por óxidos de nitrógeno se considera generalmente en términos de NO y NO_2 . Una vez en la atmósfera siguen una serie de reacciones que en su conjunto se les conoce como ciclo fotolítico del NO_2 . Las velocidades de las reacciones son función de la intensidad de la luz solar.

Las cantidades de NO_x producidas dependen de la temperatura, es decir cuanto más elevada es la temperatura de combustión mayor es la producción de NO_x .

La Norma Mexicana de calidad del aire establece 0.21 ppm de NO_x como máximo. El NO y el NO_2 son peligrosos para la salud, el NO_2 es cuatro veces más tóxico que el NO , por lo que el NO no es irritante

y no se considera como un peligro para la salud, los daños que produce el NO₂ en animales y seres humanos se ven reflejados en las vías respiratorias y a su vez producen efectos tóxicos que pueden causar la muerte.

3.0 TECNICAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE NO_x

3.0.- TECNICAS PARA EL CONTROL DE EMISION DE OXIDOS DE NITROGENO.

En este capítulo se describe las técnicas para reducir la formación de NOx, esto se puede lograr al disminuir el nivel de aire en exceso necesario para la combustión, o bien reduciendo la temperatura y el tiempo de residencia en la zona de combustión. Estas operaciones son la base de las técnicas de modificación de la combustión.

El control de emisiones de óxidos de nitrógeno se dividen en dos grupos; el primero consiste en eliminar la formación de óxidos de nitrógeno a través de la modificación de la combustión, el segundo consiste en una eliminación química o física de los óxidos de nitrógeno en los gases de combustión estos a su vez se subdividen en procesos secos y procesos húmedos.

La tabla 3.1.1 muestra las técnicas más comunes para la reducción de óxidos de nitrógeno así como la clasificación de estas.

En este capítulo se hace una descripción de las técnicas más comunes para la eliminación de óxidos de nitrógeno así como una descripción de las mismas para que sea implementada de acuerdo a las necesidades que se tengan.

3.1.- TECNICAS PARA REDUCIR LA FORMACION DE NOx

MODIFICACION DE LA COMBUSTION

La modificación de la combustión es una técnica eficiente para el control de óxidos de nitrógeno generados en la combustión. Ha sido implementada exitosamente en quemadores de combustible para cumplir

con los estándares de emisión. En la tabla 3.1.2. se muestran los nuevos estándares para el funcionamiento de fuentes generadoras de vapor. Los resultados muestran reducciones mayores al 60% de las emisiones de NOx en quemadores de aceite y gas, en donde se han implementado técnicas de modificación de la combustión.

Tabla 3.1.1 TECNICAS PARA EL CONTROL DE NOx. (2)

<p>I.- REDUCCION DE LA FORMACION DE NOx</p> <p>1.- MODIFICACION DE LA COMBUSTION</p> <p>-a) DISMINUCION DEL AIRE EN EXCESO EN LA ZONA DE COMBUSTION,</p> <p>-b) RECIRCULACION DEL GAS COMBUSTIBLE.</p> <p>-c) COMBUSTION EN ETAPAS.</p> <p>-d) QUEMADORES CON BAJA EMISION DE NOx.</p>	<p>II.- ELIMINACION QUIMICA O FISICA DE NOx EN LOS GASES DE COMBUSTION</p> <p>1.- PROCESOS DE TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTION (T.G.C.) SECOS</p> <p>a) REDUCCION CATALITICA SELECTIVA</p> <p>b) REDUCCION SELECTIVA NO CATALITICA</p> <p>2.- PROCESO DE TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTION (T.G.C.) HUMEDOS</p> <p>a) ABSORCION/REDUCCION</p> <p>b) OXIDACION/ABSORCION/REDUCCION</p>
--	--

Tabla 3.1.2 ESTANDARES PARA FUENTES GENERADORAS DE VAPOR. (2)

COMBUSTIBLE	lb. NOx/MMBTU
CARBON	
Bituminoso	0.6
Subbituminoso	0.5
LIGNITO (Carbón fosil)	
Fuego pulverizado	0.6
Fuegoaciclónio	0.8
LIQUIDO DERIVADO DEL CARBON	0.5
ACEITE	0.3
GAS	0.2

Las técnicas de modificación de la combustión se pueden clasificar en tres categorías principales:

CAMBIO EN LAS CONDICIONES DE OPERACION

- a) Disminuir el aire en exceso en la zona de combustión.

MODIFICAR EL DISEÑO DE LOS SISTEMAS DE COMBUSTION

- b) Recirculación del gas combustible.
- c) Combustión por etapas.

MODIFICACION DEL DISEÑO DE LOS QUEMADORES

- d) Quemadores con baja emisión de NOx.

Los métodos para el control de emisiones de óxidos de nitrógeno basados en las técnicas de modificación de la combustión, se describen a continuación:

a).- DISMINUCION DEL AIRE EN EXCESO EN LA ZONA DE COMBUSTION. (2)

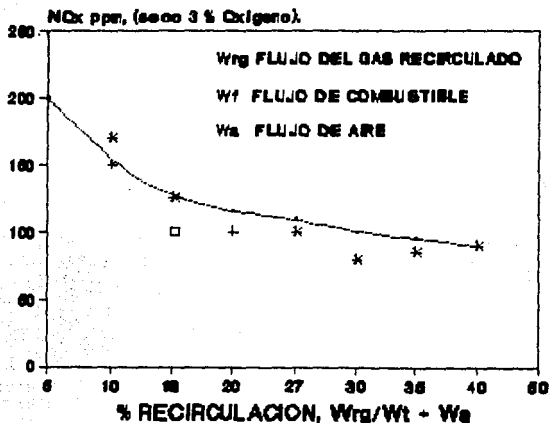
Reduciendo la cantidad total de aire en exceso para la combustión se reduce la formación tanto de NOx térmico como de NOx combustible. Una reducción de aire en la combustión incrementa la eficiencia (disminuyendo el consumo de combustible), esto se considera generalmente como parte del programa de conservación de la energía y puede ser implementado con facilidad. El nivel mínimo de aire está limitado por la emisión de monóxido de carbono en las chimeneas. Reducciones de NOx del 17% al 38% se pueden alcanzar al reducir el aire en exceso al mínimo. La cantidad de aire en exceso necesaria para llevar a cabo la combustión debe ser la mínima (por abajo del 5%).

b). - RECIRCULACION DE GAS COMBUSTIBLE. (2)

La recirculación de gas combustible a la zona primaria de combustión reduce la formación de NO_x térmico al disminuir la temperatura máxima de combustión y el nivel de oxígeno en exceso.

Un efecto típico de recirculación de gas de combustión sobre las emisiones de NO_x se muestra en la figura 3.1.1. Se reduce principalmente el NO_x térmico, su aplicación podría restringirse a combustibles ligeros como son el gas natural y aceite destilado.

Este método por lo general no es efectivo, debido a que incrementa los costos de la energía por el precalentamiento del combustible que es recirculado.



(+ □) DATOS DE DIFERENTES UNIDADES DEL MISMO TIPO

Figura 3.1.1 EFECTOS DE LA RECIRCULACION DEL COMBUSTIBLE EN LAS EMISIONES DE NO_x . (2)

c).- COMBUSTION POR ETAPAS. ⁽²⁾

La combustión por etapas se basa en operar con una zona primaria de combustión para reducir el oxígeno disponible en los puntos de mayor temperatura, seguida por una zona secundaria de combustión con inyección de aire para consumir totalmente el combustible. Reduciendo el oxígeno disponible se elimina la conversión de nitrógeno a NO_x y reduciendo los puntos de mayor temperatura, se elimina el NO_x térmico, ver figura 3.1.2.

El aire suministrado a los quemadores es menor al que se necesita para quemar completamente al combustible, lo cual produce la zona primaria rica en combustible. El aire secundario se adiciona por encima de la hilera más alta de quemadores formándose una segunda zona con un tiempo de residencia igual o mayor para que se lleve a cabo el consumo total de combustible. Una reducción del 30% al 50% de las emisiones de NO_x se alcanzan en quemadores industriales ya existentes.

d).- QUEMADORES CON BAJA EMISION DE NO_x . ⁽²⁾

Los puntos de mayor temperatura y los tiempos de residencia en las zonas ricas en combustible pueden controlarse por algunos parámetros en el diseño del quemador como son la distribución del combustible y la rapidez de mezclado de aire. El diseño de quemadores con baja emisión de NO_x se basa en el concepto de distribución de la mezcla. El quemador opera en forma de etapas con aproximadamente el 70% de lo estequiométrico. El combustible y el aire son inyectados dentro del quemador medio del atomizador acompañado por adiciones de aire, ver figura 3.1.3.

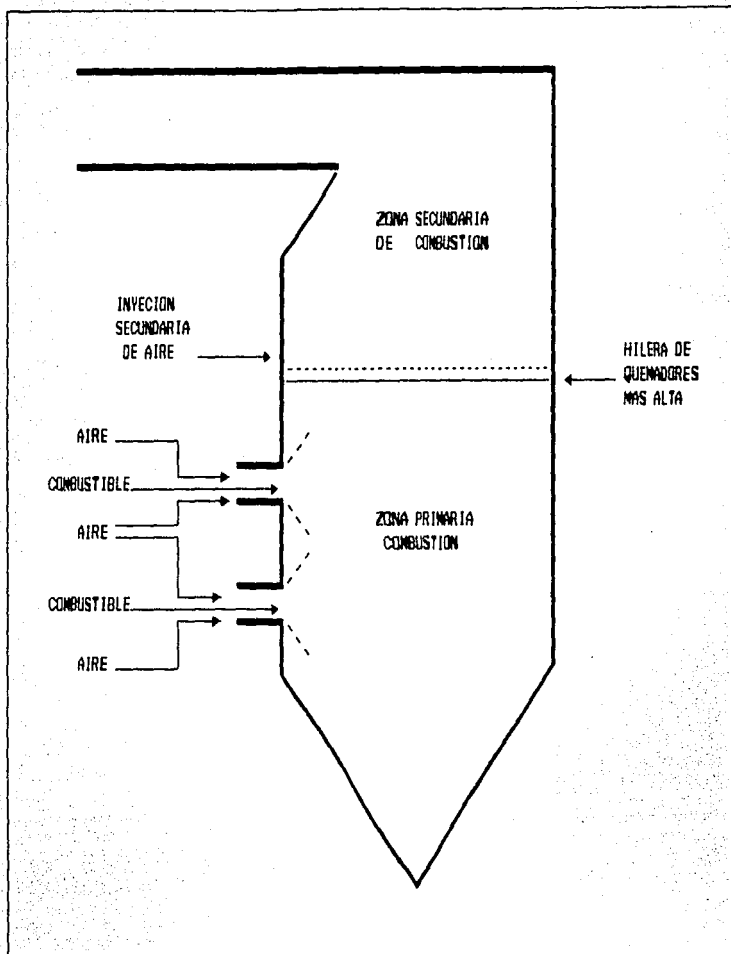


FIGURA 3. 1. 2 COMBUSTION POR ETAPAS ⁽²⁾

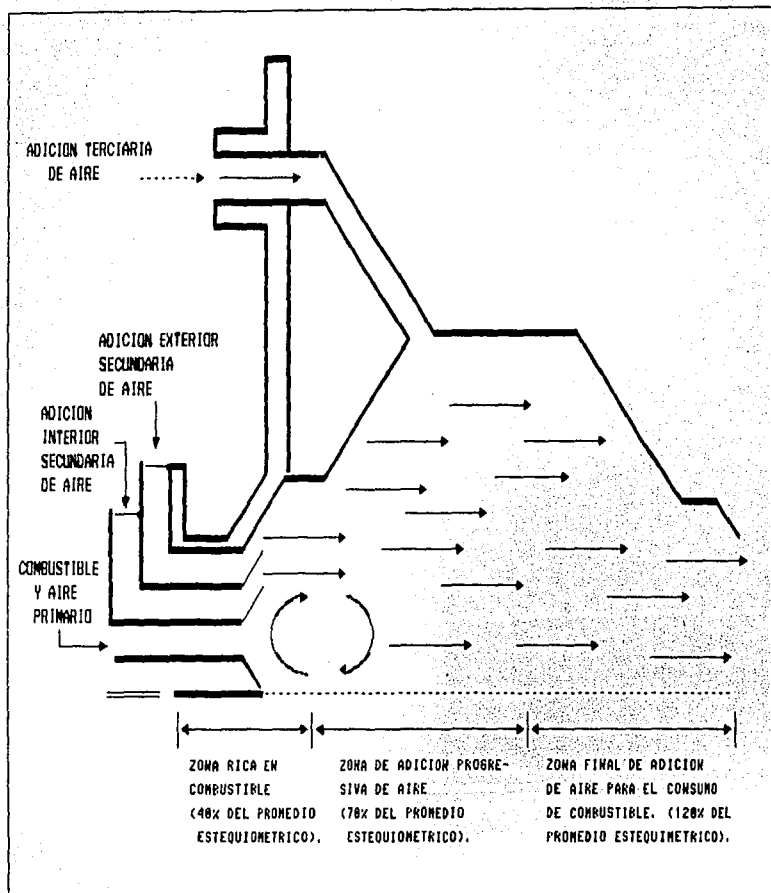


Figura 3. 1.3 QUEMADORES CON COMBUSTION MULTIETAPA DE BAJA OXIDACION DE NITROGENO ⁽¹³⁾

Un tercer flujo de aire externo se junta después de la combustión inicial. En este sentido la combustión inicial del carbón trae consigo una relativa reducción de contaminantes que mantiene la oxidación de nitrógeno en un mínimo. Además el nitrógeno que llegará a contener el combustible se convierte en nitrógeno gaseoso.

Algunos quemadores diseñados para reducir los NO_x, se han probado por los fabricantes de calentadores. Sus estudios han demostrado que alcanzan reducciones del 65% al 90% en relación a emisiones no controladas.

3.2.- TECNICAS DE ELIMINACION (QUIMICA O FISICA) DE NO_x EN LOS GASES DE COMBUSTION

PROCESOS DE TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTION ("TGC") POST-COMBUSTION

Los estándares actuales de emisión se pueden alcanzar utilizando una técnica de modificación de la combustión o por medio del cambio de combustible ya que los estándares establecidos no son muy estrictos.

Japón tiene estándares de emisión de NO_x más rigurosos que los demás países lo que ha provocado que la mayor parte de los procesos T.G.C. para disminuir las emisiones de NO_x se desarrollen en este país. Por lo tanto, si se quiere alcanzar un mayor grado de eficiencia en la reducción de emisiones de NO_x es necesario utilizar procesos de tratamiento de gases de combustión (T.G.C.) como en Japón.

3.2.1. -CLASIFICACION DE LOS PROCESOS T.G.C.

Los procesos T.G.C. se clasifican generalmente como procesos húmedos y procesos secos.

Los procesos secos utilizan generalmente la descomposición catalítica o la adsorción, mientras que los procesos húmedos utilizan normalmente la absorción, la oxidación o la reducción.

Los procesos TGC en seco más utilizados son la descomposición catalítica o la descomposición homogénea, las cuales requieren altas temperaturas (600-1800°F), estos se integran normalmente dentro del calentador.

En los procesos húmedos, todo el equipo se instala antes de la chimenea.

Los principales procesos secos para la eliminación de NO_x son:

- 1.- Reducción Catalítica Selectiva (R.C.S.)
 - 1.1.- Con NH₃
 - 1.2.- Proceso SHELL Tratamiento de Gas Combustible (F.G.T.).
- 2.- Reducción Selectiva No Catalítica (R.S.N.C.)
 - 2.1.- EXXON
 - 2.2.- NO_x OUT RSNC

Los principales procesos húmedos para la eliminación de NO_x son:

- 1.- Absorción/Reducción.
- 2.- Oxidación/Absorción/Reducción.

Los procesos T.G.C. secos han tenido un mayor desarrollo, particularmente la reducción selectiva con NH₃, esto debido a la complejidad y costo de los procesos húmedos. Desde el punto de vista

económico, los procesos húmedos son más costosos por tanto no se pueden comparar con los procesos en seco.

En general los procesos secos tienen las siguientes ventajas sobre los procesos húmedos: (2.10)

- Bajo capital de inversión.
- Simplicidad en el proceso.
- Bajo requerimiento de equipo.
- Alta eficiencia (Eliminación de NO_x mayor al 90%).
- Mayor confiabilidad.
- No se tiene generación de desechos.

Los procesos secos tienen las siguientes desventajas: (2.10)

- Gran sensibilidad a la entrada de determinados niveles de materia.
- Requiere un método de gasificación para NH_3 .
- Posible emisión de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 y NH_3 .
- Alta temperatura de reacción ($350-400^\circ\text{C}$); por lo que estos sistemas deben ser colocados en los ciclos de generación de energía.

Los procesos húmedos tienen las siguientes ventajas al compararlos con los procesos en seco. (2.10)

- La eliminación simultánea de NO_x/SO_x proporciona ventajas económicas bajo ciertas condiciones y aplicaciones.
- Baja sensibilidad a la entrada de determinados niveles de materias.
- Reducción de SO_x (mayor de 95%).

Las principales desventajas de los procesos húmedos son: (2)

- Mayor costo debido a que el NO_x no es soluble en soluciones acuosas.

- Formación de nitratos y otros contaminantes del agua.
- Mayor requerimiento de equipo.
- Necesidad para recalentar el gas de combustión.
- Eficiencias moderadas en la eliminación de NOx (alrededor del 90 %).
- Limitación por el contenido de SOx en los gases de combustión.

3.2.2.-PROCESOS DE T.G.C. EN SECO PARA LA ELIMINACION DE NOx

REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (R.C.S.).

AD.- CON NH₃ ^(2,4)

La Reducción Catalítica Selectiva (R.C.S.) se aplica cuando se requieren controlar las emisiones de NOx de los procesos y fuentes de generación.

La R.C.S. de NOx con NH₃ es la tecnología que se utiliza generalmente en los procesos para tratar los gases de combustión; se han alcanzado reducciones por arriba del 90% de las emisiones de NOx en aplicaciones comerciales como calderas y calentadores. La R.C.S. es efectiva para la reducción de NOx, principalmente el monóxido y el dióxido de nitrógeno los cuales son producto de los procesos de combustión. Los combustibles utilizados en estos procesos han sido el gas natural y el aceite ligero. Sin embargo la formulación de los catalizadores y el diseño de los sistemas han tenido un desarrollo superior en la aplicación de combustibles, incluye gases de proceso y carbón. En general, el catalizador es un óxido metálico como hierro,

vanadio, cromo, magnesio, cobalto, níquel, cobre o bario depositado en un portador de alúmina, dióxido de titanio o dióxido de silicio. El mejoramiento en la formulación de los catalizadores y su desarrollo permite gran flexibilidad en las aplicaciones con la R.C.S. con respecto a las temperaturas de operación (550 a 1100°F). El proceso se basa en la reducción selectiva del NOx con amoníaco.

En la R.C.S. el amoníaco se adiciona en la corriente de gases de combustión a través de una rejilla de inyección. El amoníaco puede ser anhidro o acuoso. Los NOx en presencia de una molécula de oxígeno reaccionan con el amoníaco para dar nitrógeno y agua.

Las reacciones que representan la reducción de NOx son:



La reacción número I muestra la semirreacción que representa la reducción de NO:



Y la semirreacción que representa la oxidación del amoníaco es:



Sumando estas dos semirreacciones se tiene el siguiente equilibrio:



Al balancear el equilibrio con la presencia de oxígeno se tiene:



De igual forma se obtiene la reacción número ii con la diferencia de que la semirreacción que representa la reducción de NO₂ es:



La reacción número i es predominante ya que los gases de combustión contienen de 90% a 95% de óxido nítrico (NO). En prácticas comerciales se requiere una relación molar NH₃/NO de 1.05 a 1.1 para reducir las emisiones de NO_x al 90% con NH₃ residual, cuando se tienen concentraciones de 20 ppm o menores en los gases de combustión.

Los principales componentes para los procesos de R.C.S. son el catalizador, el reactor, una inyección de NH₃ al sistema y el depósito de NH₃. La temperatura requerida para la reacción de reducción de NO_x depende del tipo específico de catalizador pero normalmente está entre (570 a 850°F). Para obtener estas temperaturas sin requerir un recalentador, el reactor se localiza normalmente entre el economizador y el precalentador de aire. Cuando se readapta un precalentador ya existente a un proceso calórfico, este requiere usualmente de ductos adicionales y una modificación en el inyector de aire para evitar el costo de la energía de recalentamiento. Un diagrama de flujo típico de un proceso de Reducción Catalítica Selectiva se muestra en la figura 3.2.1.

Mientras estos catalizadores son aceptables para la reducción de NO_x pueden ser perjudiciales para los SO_x de los gases de combustión. El catalizador más estable y utilizado contiene compuestos de vanadio en un portador de dióxido de titanio.

El tipo de catalizador es lo más importante en el diseño del sistema de R.C.S. ya que las partículas suspendidas en los gases de combustión pueden bloquear los lugares de catálisis. Para gases limpios se han utilizado catalizadores en lechos empacados. Estos son

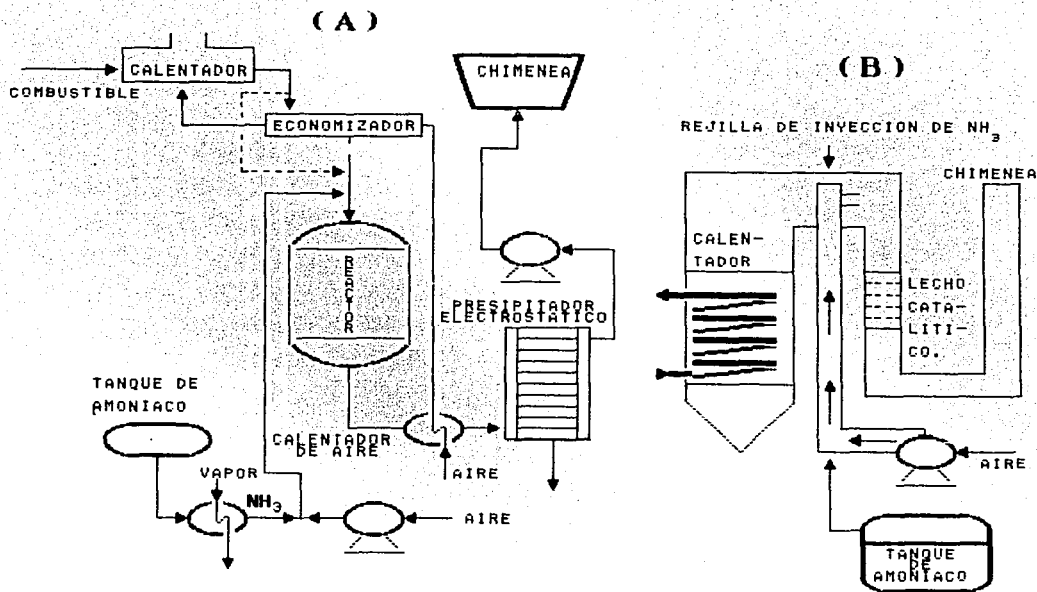


Figura 3.2.1. DIAGRAMA TIPICO DE UN PROCESO DE REDUCCION CATALITICA SELECTIVA PARA NO_x (2,4)

alcanzados generalmente por las partículas suspendidas y su precipitación hace el sistema más costoso debido a que el tiempo de vida útil del catalizador disminuye.

Para corrientes sucias de gases de combustión (con alto contenido de SO_x y partículas), se desarrollan lechos móviles regenerables. El sistema más prometedor consiste en un catalizador con flujo en paralelo, donde los flujos de los gases de combustión van directos a través de conductos abiertos paralelos a la superficie del catalizador.

Partículas de los gases de combustión que se precipitan en la entrada evitan la catalización de los NO_x , mientras los NO_x alcanza la superficie del catalizador por convección turbulenta y difusión.

Se tiene un mayor interés en el proceso de R.C.S. debido a la formación del sulfato de amonio y de bisulfato de amonio antes del reactor. Estos compuestos tiende a depositarse en el precalentador de aire u otros equipos corriente abajo causando problemas de corrosión y taponeo, incrementando la corriente de hollín y uso de agua de lavado.

Otros problemas potenciales son las emisiones de NH_3 en exceso, la disponibilidad de NH_3 y el incremento de SO_2 de la oxidación catalítica de SO_2 .

A pesar de estos problemas los procesos de R.C.S. son utilizados y desarrollados ampliamente para eliminar los NO_x .

El costo para el proceso de Reducción Catalítica Selectiva depende de los combustibles, el volumen de los gases de combustión y la eliminación deseada. El rango varía entre 20 y 90 dólares por Kilowatt en instalaciones nuevas. Los costos pueden ser minimizados con el comportamiento del catalizador al utilizar un programa de limpieza. Los costos de mantenimiento son mínimos.

B).- PROCESO SHELL "TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTION" (F. G. T) ⁽²⁾

Es una combinación única de absorción de óxidos de azufre (SO₂) y R.C.S. de NO_x. Se usa un óxido de cobre soportado en alumina estabilizada la cual se arregla en dos o mas reactores en paralelos.

El cobre tiene su primera oxidación por la siguiente reacción:



El óxido cuprico reacciona con el SO₂ y O₂ de los gases de combustión a temperaturas de 750°F para formar sulfato de cobre:



El sulfato de cobre y el óxido de cobre en menor grado actúan como catalizadores en la R.C.S. para reducir el NO_x con NH₃.

Cuando un reactor se satura con CuSO₄ el flujo de gases de combustión se desvía a otro reactor para su tratamiento, mientras el reactor saturado es regenerado.

El ciclo de regeneración utiliza H₂ para reducir el CuSO₄ a cobre.



Las corrientes resultantes ricas en SO₂ están disponibles para producir azufre elemental o ácido sulfúrico. Las reducciones de SO₂ y NO_x pueden alcanzar hasta un 90% dependiendo de la cantidad de catalizador, la frecuencia de la regeneración y la relación NH₃/NO_x.

Así los mecanismos para reducir SO₂ y NO_x son independientes ya que se pueden usar para controlar sólo SO₂ eliminando la inyección de amoníaco o para controlar sólo NO_x eliminando la regeneración. Un diagrama de flujo para este proceso se muestra en la figura 3.2.2.

REDUCCION SELECTIVA NO CATALITICA CON NH₃.

A).- REDUCCION TERMICA DE NO_x (DESARROLLADO POR EXXON) ^(2,10)

El proceso térmico DeNO_x tiene el mismo principio que la reducción catalítica selectiva, excepto que en lugar de catalizador se utilizan temperaturas altas de (1600 a 2000 °F) para llevar a cabo la reacción, la inyección de NH₃ es directa al calentador del proceso.

El proceso térmico DeNO_x reduce las emisiones de NO_x de los gases de combustión en fuentes de combustión estacionarias, se puede clasificar como una reducción selectiva no catalítica (SNCR) post-combustión para controlar NO_x. Se basa en una reacción homogénea en fase gaseosa entre los NO_x y el NH₃ los cuales producen N₂ y H₂O, se alcanzan reducciones que exceden el 75% de NO_x en aplicaciones comerciales.

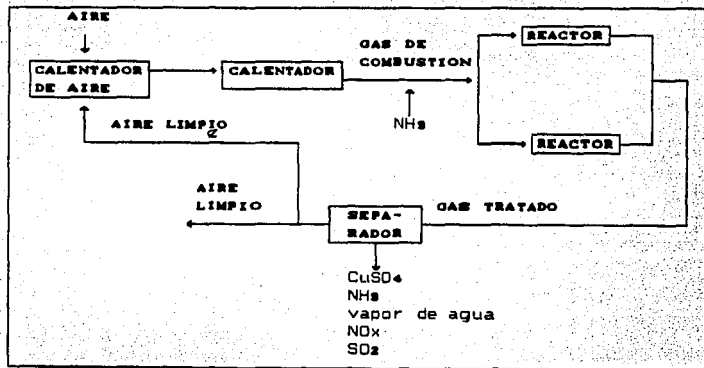


Figura 3.2.2 DIAGRAMA DE FLIJO DEL PROCESO SHELL (F.G.T.) ⁽²⁾

Su aplicación ha llegado a ser muy extensa, abarcando una gran

variedad de equipos de combustión, incluyendo incineradores y hornos petroquímicos. Los combustibles para estas unidades incluyen carbón, petróleo, coque, madera, basura, llantas de auto, desechos peligrosos y de agricultura, gas natural y aceites.

En el proceso de operación que se muestra en la figura 3.2.3 se tiene un depósito de amoníaco acuoso o anhídrido (1) el cual se vaporiza (2) y se inyecta con un portador gaseoso que puede ser vapor de baja presión o aire comprimido (3) y se introduce en el gas de combustión por medio de toberas (4) localizadas en lugares seleccionados para alcanzar la temperaturas y el tiempo de residencia óptimos de reacción. Se instalan válvulas de control (5) del gas portador y del reactivo para proporcionar el flujo deseado en base a la cantidad de NO_x en los gases de combustión. El gas portador y el amoníaco vaporizado se mezclan antes de entrar a las toberas.

La temperatura óptima para la inyección de NH₃ está entre (1600 y 2000°F) pero con la inyección de H₂ junto con el NH₃ y el gas portador se puede reducir la temperatura óptima hasta 1300°F.

Además de las reacciones de reducción de NO_x hay otras, las cuales tienen lugar a temperaturas mayores de 2000°F para producir NO.

Entonces, la concentración de NO_x en los gases de combustión se incrementa. Para estos casos, la inyección de NH₃ es crítica ya que la temperatura deseada en el calentador puede volverse difícil de alcanzar. Una inyección en múltiples puntos de H₂ podría reducir estas reacciones laterales por lo que se utiliza como un agente de control.

Debido a la naturaleza del proceso, es un hecho que algo de NH₃ inyectado salga de la zona de reacción sin reaccionar, en algunos casos donde existen condiciones perdurables se tienen concentraciones

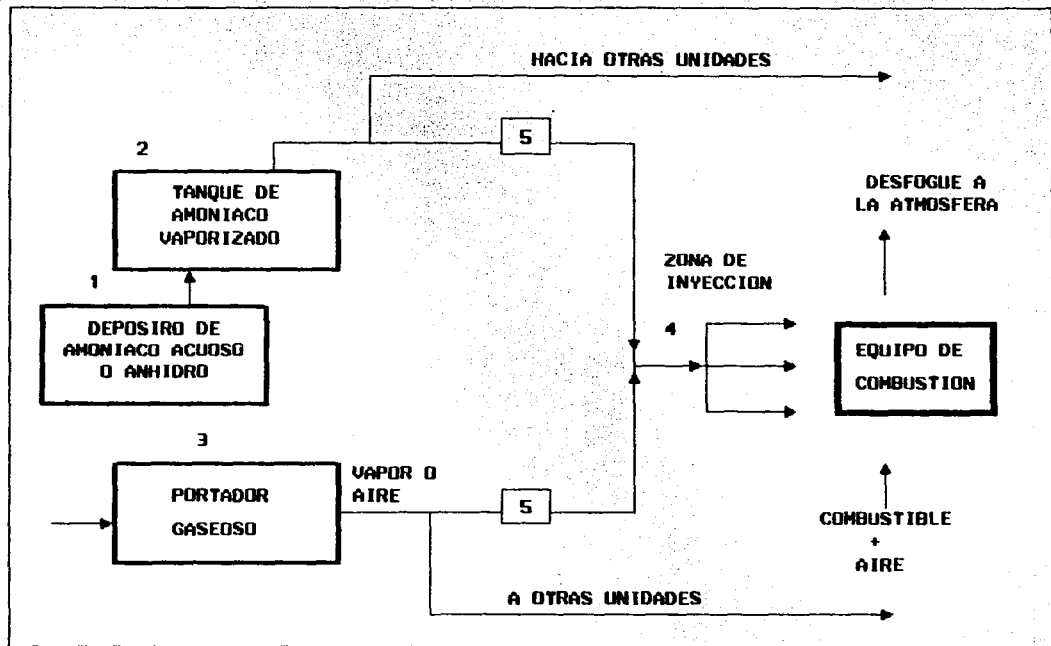


Figura 3.2.3 PROCESO DE REDUCCION TERMICA DeNO_x (4)

de NH_3 que escapa por abajo de 10 ppm lo cual es comparable con el escape que hay en los procesos de reducción catalítica selectiva (R.C.S.) de NO_x . El proceso térmico De NO_x no tiene efectos perceptibles en las emisiones de CO , CO_2 y SO_2 debido a que no son significativas las reacciones entre el NH_3 y estos compuestos típicamente encontrados en los gases de combustión a altas temperaturas.

Los principales problemas que se tienen son: la corrosión, el taponeo del equipo por la formación de subproductos como los sulfatos y los bisulfatos de amonio, las emisiones y el uso de NH_3 . Sus ventajas son el bajo costo de instalación, no tener una catálisis intensa y no incrementar las emisiones de SO_2 .

B). - REDUCCION SELECTIVA NO CATALITICA DE NO_x (NO_x OUT RSNC) ⁽⁴⁾

El proceso NO_x OUT RSNC difiere de la R.C.S. y del proceso térmico De NO_x al utilizar una solución acuosa estabilizada de urea, la cual es un reactivo reductor. Este reactivo se incorpora fácilmente a las unidades de combustión para controlar las emisiones de NO_x , permitiendo una operación continua en todas las condiciones de operación.

El reactivo de urea estabilizada puede almacenarse y usarse fácilmente ya que no requiere un equipo especial de seguridad y alarmas ni recipientes a presión como el NH_3 .

El reactivo se inyecta a la zona de alta temperatura (1500 a 2000°F) en la unidad de combustión donde las condiciones de reacción son favorables para reducir el NO_x a N_2 y H_2O . El NO_x OUT RSNC se ha

aplicado exitosamente en más de 70 unidades de operación, estas incluyen calderas, calentadores, calentadores de proceso, hornos de etileno, incineradores de basura, calderas industriales, etc.. El NOx OUT RSNC no depende del tipo de combustible. Entre los combustibles quemados en las unidades de combustión están el gas natural, aceites ligeros, aceites pesados, madera, basura, lodos, carbon y gases de desecho. Además el NOx OUT RSNC es el proceso que tiene menor costo para controlar los NOx.

3.2.3. - PROCESOS DE TRATAMIENTO DE GASES DE COMBUSTION (T.G.C.) HUMEDOS PARA ELIMINACION DE NOx

Las soluciones para una eliminación húmeda de NOx eliminan también a los SO₂. Las tecnologías actuales se han desarrollado hacia los procesos duales NOx/SO₂. (2)

El principal problema asociado a la reducción de NOx es la baja solubilidad de NO en las soluciones absorbentes al compararse con el NO₂, entonces como los NOx en los gases de combustión son de 90% - 95% de NO, se hace difícil obtener altos rendimientos en las reducciones de los NOx sin antes oxidar NO a NO₂ ya sea en fase gaseosa o líquida. Dos procesos prometedores son la absorción-reducción y la oxidación-absorción-reducción.

PROCESO DE ABSORCION - REDUCCION

Se desarrolló para evitar la oxidación de NO en la fase gaseosa por medio de un quelato de hierro (FeEDTA) para mejorar directamente la absorción del NO por la solución limpiadora.

El NO se absorbe como un complejo que forma con el quelato según se muestra en la siguiente reacción:



Simultáneamente el SO₂ reaccionan con el carbonato de sodio para producir sulfito de sodio. El sulfito de sodio se absorbe y reacciona con el complejo de NO para producir nitrógeno, la regeneración del quelato y del sulfato de sodio se muestra en las siguientes reacciones:



En estos procesos se pueden alcanzar reducciones del 90% en NO_x y SO₂. Estos procesos involucran equipos costosos y tienen una química muy compleja, lo cual los hace menos deseables con respecto a los procesos en seco.

La Chisso Engineering ⁽¹⁶⁾ tiene un proceso piloto basado en esta tecnología y utiliza una solución amoniacal que contiene EDTA y un ión ferroso que produce sulfato de amonio. Un diagrama de flujo de este proceso se muestra en la figura 3.2.4.

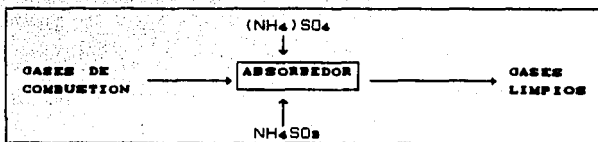


Figura 3.2.4 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA CHISSO ENGINEERING PARA UNA ELIMINACION SIMULTANEA DE SO_x Y NO_x. ⁽¹⁶⁾

PROCESOS DE OXIDACION-ABSORCION-REDUCCION

Este proceso contiene en esencia un agente oxidante en fase gaseosa; normalmente se inyecta el ozono o el dióxido de cloro en la corriente de gases de combustión antes del lavado, para convertir el NO a NO₂ por medio de las siguientes reacciones:



El NO₂ se absorbe en una solución de lavado la cual es una solución acuosa que contiene carbonatos y sulfitos de calcio mientras el SO₂ se absorben en sulfito de calcio y forma iones sulfitos y bisulfitos en la solución de lavado como se muestra a continuación:



El ión bisulfito se oxida parcialmente a sulfato durante la reducción de NO₂:



En estos procesos los desechos salinos son un problema, así como la química compleja y los requerimientos de equipo. El proceso tiene reducciones potenciales del 90% de NO_x y de 95% en SO_x. Un diagrama del procesos de las industrias Mitsubishi Heavy (a) se muestra en la figura 3.2.5.

RESUMEN DEL CAPITULO.

Finalmente como se puede observar las técnicas que reducen la formación de NO_x son menos eficientes que las técnicas de eliminación química o física de NO_x en los gases de combustión.

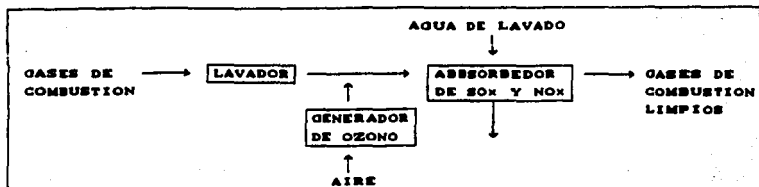


Figura 3.2.5 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA INDISTRIA MITSUBISHI HEAVY PARA EL PROCESO DE OXIDACION-ABSORCION-REDUCCION. (2)

Dentro de las técnicas de eliminación química o física de NOx las más recomendables debido a su bajo costo y alta eficiencia son las de tratamiento de gases de combustión en seco.

**4.0 ESTRATEGIAS A SEGUIR EN LA IMPLEMENTACION DE UNA
TECNICA PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE
CONTAMINANTES INDUSTRIALES**

4.0.- ESTRATEGIA A SEGUIR EN LA IMPLEMENTACION DE UNA TECNICA PARA EL CONTROL DE EMISION DE CONTAMINANTES INDUSTRIALES

Los residuos industriales pueden tener características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológicamente infecciosas (CRETIB) y representan un gran riesgo para la salud y la seguridad de los trabajadores que están en contacto con ellos. Por su peligrosidad, este tipo de residuos necesita un control muy estricto, lo que significa que en la mayoría de los casos se tienen que aplicar métodos y técnicas de control muy costosas que representan grandes riesgos. Dado el volumen de residuos generados en el país, se requieren nuevos enfoques y estrategias para reducir los riesgos en las poblaciones, consisten en técnicas preventivas que reduzcan la generación de los residuos, el uso de tecnologías limpias, técnicas de prevención, se pueden englobar dentro del término de minimización.

En este capítulo se analizará como se puede lograr la minimización de contaminantes, los elementos más importantes y la metodología a seguir para implementar un programa de minimización.

4.1.- MINIMIZACION DE CONTAMINANTES

La minimización se puede definir como la reducción, hasta donde sea posible técnica y económicamente, del volumen total, de la cantidad o de la toxicidad de los residuos en las fases de generación, tratamiento, almacenamiento o disposición final. La minimización se puede lograr a través de:

- a) La reducción de residuos en fuentes de generación, por cambios en los insumos y en el proceso.

b) Reciclaje, de los residuos para ser utilizados en los procesos que los generan, para la recuperación de materiales o para la producción de energía.

c) Tratamiento, reuso y recuperación de residuos.

Se entiende que la reducción en el volumen se debe alcanzar sin incrementar la toxicidad y la reducción en la toxicidad se debe obtener sin incrementar el volumen del contaminante.

Las técnicas de separación de residuos con el fin de mejorar el manejo de los mismos deben implementar el reciclaje y la reducción de volúmenes, separar los residuos peligrosos y los no peligrosos, estas son consideradas técnicas de minimización.

El reciclaje se entiende como el retorno de un residuo al proceso de producción, ya sea para su uso (reuso) o para un nuevo uso (recuperación), involucrando tanto la recuperación de material original, como la recuperación de un material nuevo o la conversión de un material a productos de combustión para recuperar energía.

Las actividades de reciclaje se dividen en tres categorías:

- a) Reciclamiento en el proceso de producción, (antes de que el residuo salga del proceso).
- b) Reciclamiento en el sitio interno, en donde el residuo se convierte en materia prima de otro proceso.
- c) Reciclamiento fuera del sitio o externo.

En algunos países se alcanzan tasas de reducción del 25% al 80% y de reciclamiento del 30% al 43%.

En Estados Unidos, a partir de la ley de prevención de contaminantes de 1990, se han intensificado múltiples medidas orientadas a la minimización de contaminantes. En febrero de 1991, la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) estableció una

estrategia para prevenir la contaminación que incluyó, entre otras, las siguientes acciones:

- 1.- Investigar y donde sea posible evitar que impidan establecer programas económicamente efectivos orientados a la prevención de la contaminación en la legislación actual y futura.
- 2.- Fomentar acciones voluntarias en la industria que reduzcan la necesidad de intervenir por parte de la EPA con acciones correctivas basadas en las leyes de la contaminación.
- 3.- Establecer oficinas que coordinen todas las acciones orientadas a la prevención de la contaminación.
- 4.- Establecer el Instituto Americano para la Prevención de la Contaminación en cooperación con las universidades para apoyar los programas de prevención de la contaminación.
- 5.- Establecer un centro de información sobre técnicas de reducción en cooperación con el Programa Ambiental de Naciones Unidas, para difundir la información sobre técnicas de prevención de la contaminación.
- 6.- Establecer programas de apoyo a proyectos para prevenir la contaminación, asignando el 2% del presupuesto de la EPA.

La EPA reportó que para noviembre de 1991 casi 300 compañías se comprometieron a conseguir una reducción global de al menos 116,500 toneladas de contaminantes para 1995.

En México la industria química con el programa de responsabilidad integral de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), promueve acciones de minimización de contaminantes con los siguientes principios: (8)

- 1.- Comprometer a la organización a llevar a cabo las acciones para minimizar los contaminantes.

- 2.- Inventariar los residuos, descargas y emisiones.
- 3.- Evaluar impactos potenciales de la generación de residuos.
- 4.- Capacitar a empleados incluso a la comunidad y atender sus puntos de vista.
- 5.- Establecer e implementar un plan de reducción de contaminantes con metas y prioridades.
- 7.- Establecer un programa de comunicación de resultados.
- 8.- Definir el alcance del plan de reducción de contaminantes.

Es importante mencionar que en el país se está desarrollando la normatividad en materia de residuos y existen anteproyectos de normas con componentes de minimización que serán publicados durante 1995, como la norma oficial mexicana de empaque y embalaje la cual introduce conceptos de reuso, reciclaje y retornabilidad. (6)

4.2.- ELEMENTOS DE UN PROGRAMA DE MINIMIZACION DE CONTAMINANTES

Un programa de minimización de contaminantes incluye los siguientes elementos:

- 1.- Apoyo de los directivos a través de las siguientes acciones:
 - a) Establecer una política de minimización en la compañía, difundirla e involucrar a todo el personal.
 - b) Establecer metas específicas para reducir el volumen y la toxicidad de los contaminantes.
 - c) Comprometerse a implantar las recomendaciones establecidas.
 - d) Designar a un coordinador responsable.
 - e) Difundir los logros obtenidos.
 - f) Adiestrar a los trabajadores en técnicas de minimización de contaminantes en su campo específico de trabajo, incluyendo todos

los departamentos de diseño, mantenimiento, planeación y producción.

- 2.- Caracterización de la generación de contaminantes.
- 3.- Evaluación periódica de costos y la minimización de contaminantes.
- 4.- Promover la transferencia de tecnología.
- 5.- Evaluar y difundir los programas.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) recomienda una metodología para implantar un programa de minimización la cual se muestra en la figura 4.1.1.

Es importante mencionar que en todas las organizaciones existe resistencia a la implantación de estos tipos de programas, en particular en la industria hay resistencia al cambio en las siguientes áreas. (8)

PRODUCCION: Resistencia a nuevos procedimientos, equipos y operaciones.

MANTENIMIENTO: Necesidad de adecuar nuevos espacios, servicios y nuevas tareas de mantenimiento.

CONTROL DE CALIDAD: Nuevos procedimientos de control de calidad. Cambios en tareas.

MERCADOTECNIA: Cambios en las características de los productos con posibles efectos en la aceptación del cliente.

INVENTARIOS: Si el programa reduce inventarios, modifica procedimientos.

FINANZAS: Problemas para conseguir fondos para el proyecto.

COMPRAS: Si existe material que se reemplazó en inventarios, no se hará la operación en corto plazo.

PROTECCION AMBIENTAL: Los cambios propuestos podrían requerir permisos para las autoridades competentes.

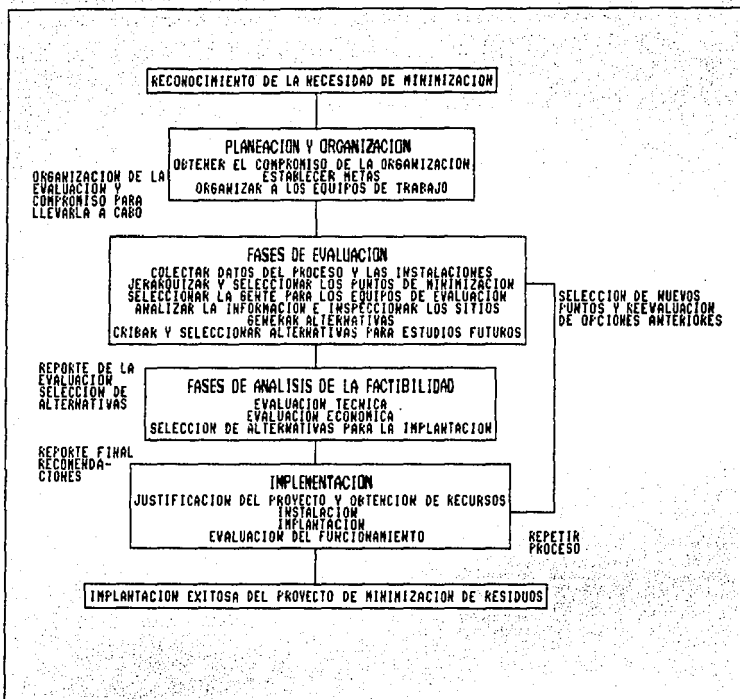


Figura 4.1.1 METODOLOGIA PARA IMPLANTAR UN PROGRAMA DE MINIMIZACION RECOMENDADA POR LA E. P. A. (8)

TRATAMIENTO DE RESIDUOS: Un nuevo residuo puede afectar las instalaciones.

Finalmente, si no se generan residuos, no se tienen que manejar ni disponer: con ahorros significativos en materiales, produciendo más productos con la misma cantidad de reactivos y ahorro en el consumo de energía, agua e incluso con mejoras en la calidad de los productos. Las acciones se pueden clasificar como:

- Reducción de la producción de contaminantes por disminución del consumo de materiales y energía a través de la racionalización de estos insumos.
- Selección de materiales que no generen emisiones o bien que reduzcan las mismas en comparación con los actuales materiales.
- Remoción de los contaminantes en las materias primas antes de usarlas en procesos de purificación.

4.3. - TECNICAS DE MINIMIZACION DE CONTAMINANTES

Una jerarquización de las alternativas de minimización sería la siguiente:

REDUCCION EN FUENTE

RECICLAJE

SEPARACION Y CONCENTRACION DE RESIDUOS

INTERCAMBIO DE RESIDUOS

RECUPERACION DE MATERIALES Y ENERGIA

Si bien las dos primeras se encuentran en el enfoque clásico de la minimización, las tres últimas se utilizan ampliamente en la industria, ya que la separación de contaminantes incrementa las oportunidades del reciclaje.

El intercambio de residuos por su parte es una técnica muy usada en reciclaje externo, existen en nuestro país diversas bolsas de reciclaje industrial donde el principal motivo es el de intercambiar residuos para ser utilizados como materia prima en otros procesos.

Finalmente, la recuperación de materiales y energía también puede considerarse como un caso especial de reciclaje, teniendo como objetivo fundamental recuperar el material energético de los residuos de alto valor calorífico, esta práctica es frecuente para obtener combustibles alternativos mediante mezclas de residuos.

Las técnicas utilizadas en la minimización se resumen en la figura 4.3.1.

4.4. - IMPLEMENTACION DE LAS TECNICAS DE MINIMIZACION DE CONTAMINANTES

El dinero que se ha gastado en proyectos ambientales ha alcanzado niveles demasiado elevados. Tan solo en los Estados Unidos, el gasto para controlar la contaminación podría exceder los 160,000 millones de dólares para el año de 1995 como lo muestra un estudio que se resume en la tabla 4.4.1. En donde los datos de los años de 1990 a 1993 son reales y los datos correspondientes a 1994 y 1995 son estimados por William T. Lorenz & Co. y U.S.EPA date.

En la figura 4.4.1. se muestra la tendencia creciente que tiene el gasto para controlar la contaminación conforme pasa el tiempo.

Para saber si un proceso determinado necesita implementar una técnica de control ambiental, es conveniente realizar una minuciosa auditoría ambiental, la cuál examina objetivamente los procedimientos y prácticas en las unidades de producción, así como el mantenimiento e integridad del equipo, los tipos de control, etc. Las auditorías

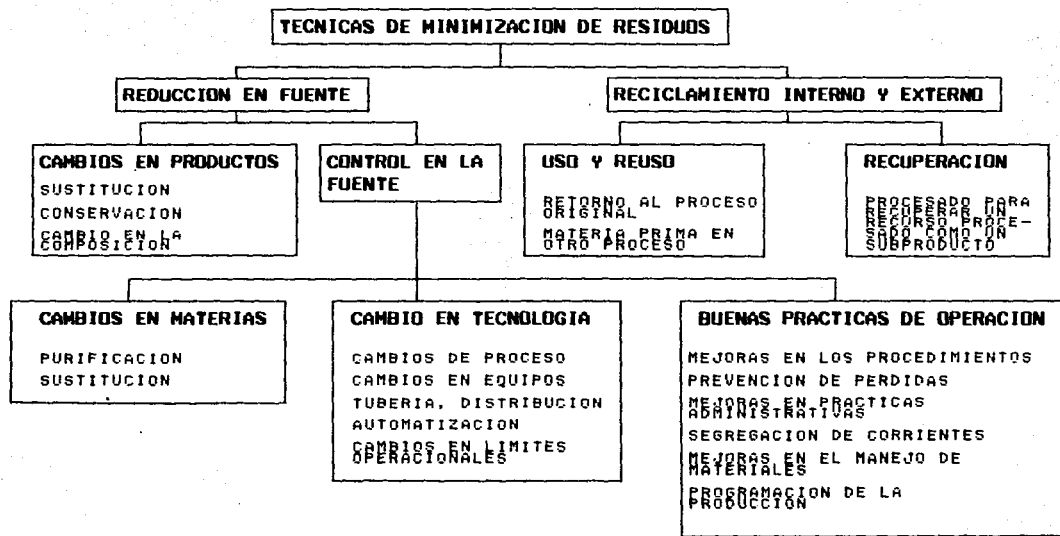


Figura 4.3.1 TECNICAS DE MINIMIZACION ⁽⁶⁾

Tabla 4.4.1 COSTO ANUAL PARA EL CONTROL DE LA CONTAMINACION
(MILES DE MILLONES DE DOLARES) (*)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995
AIRE	33.8	35.2	36.8	38.2	39.9	41.6
RADIACION	0.7	0.8	0.8	1	1.1	1.2
AGUA DESECHO	42.5	44.5	45.8	48.1	51.2	55.3
AGUA	4.2	4.5	4.8	5.1	5.5	5.9
DESECHOS SOLIDOS	28.3	31.1	33.4	37	40.6	42.8
SUST. TOXICAS	2.3	2.9	3.6	4.1	4.4	4.1
PESTISIDAS	0.9	1	1.1	1.4	1.4	1.5
COSTO TOTAL	112.7	120	126.3	134.9	144.1	152.4

LOS DATOS PARA 1994 Y 1995 SON ESTIMADOS EN BASE A UNA PROYECCION
HECHA POR W. T. LORENZ & Co. Y UMEPA DATE

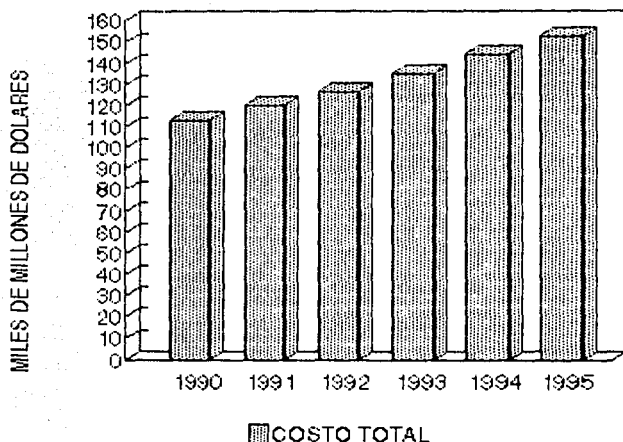


Figura 4.4.1 COSTO ANUAL PARA CONTROLAR LA CONTAMINACION (4)

pueden hacerse por consultores externos o por firmas de ingeniería.

Una vez localizadas las fuentes de emisión estas se pueden priorizar en base al costo para su control y a los beneficios ambientales que se pueden alcanzar con la implementación de una técnica para controlar dicha emisión.

Además los programas de control pueden incluir mejoras en la operación y obtener beneficios como la recolección y recirculación de desechos, reducción de las cargas de materia prima, mayor control y monitoreo del proceso o una simple separación de las corrientes de desechos con el fin de alcanzar las normas de emisión establecidas.

La estrategia que se puede seguir para poder aplicar una técnica de tipo ambiental que involucre un control de contaminantes, consiste en localizar el proceso en uno de los siguientes niveles, basados en la cantidad de emisiones alcanzadas.

El primer nivel implica un bajo costo y consiste en mejoras a las condiciones de operación y mantenimiento del sistema ya establecido, proporcionando resultados inmediatos.

El segundo nivel consiste en la evaluación y posterior modificación del proceso o del equipo. Este nivel involucra un mayor costo que el primero y consiste de uno o más de los siguientes casos, los cuales requieren consultas con expertos durante su planeación.

- Reemplazar el equipo existente con equipo de baja emisión.
- Instalar sistemas de recirculación o de recolección de desechos para disminuir las emisiones.
- Optimizar el sistema.
- Hacer programas de inspección y mantenimiento.

En algunos casos es necesario el tercer nivel, consiste en revisar por completo el proceso y puede llevar a cualquiera de estos

casos:

- Sustitución de la materia prima
- Separación de los productos contaminantes para su posterior tratamiento o recolección.
- Optimización rigurosa del sistema.
- Rediseño del proceso.

En este último nivel, el riesgo y la inversión de capital es mayor para la investigación y desarrollo de innovaciones dentro del proceso. En este nivel la investigación y el desarrollo tecnológico son esenciales para rediseñar el proceso, lo cual no es fácil sobre todo cuando se enfrenta a procesos ya establecidos.

Sin embargo, no se pueden implementar todos los pasos de una revisión con facilidad ya que antes se debe hacer una minuciosa evaluación económica sobre la implementación de la técnica para el control de emisión de contaminantes.

Algunas operaciones utilizadas por la industria para la implementación de estas técnicas son la recirculación, tratamientos, métodos de disposición final, tratamientos de control al final del proceso, etc., los cuales se deben seleccionar para cada problema en particular.

Debido a que las técnicas para el control de emisión de contaminantes son sólo parte de la solución al problema ambiental y que los procesos ambientales están limitados ya que no se pueden hacer muchos cambios sin incurrir en enormes gastos que en ocasiones las empresas no están dispuestas a cubrir, la tecnología juega un papel importante en las estrategias de control ambiental, adecuando las modificaciones a los procesos ya existentes por medio de la adaptación de los sistemas, para llevar al proceso a trabajar en el punto óptimo

de conformidad ambiental y de aumento de la productividad.

De acuerdo a lo anterior, se propone una técnica que involucra un control de contaminantes al final del proceso, ésta se puede combinar con otras técnicas de reducción para alcanzar las metas de control hasta ahora deseadas. Para la aplicación de este tipo de técnicas se tendrán que evaluar los siguientes puntos:

- a) La técnica debe ser aplicable a la corriente de contaminantes a tratar.
- b) El costo de la modificación y operación.
- c) La relación costo de implementación/beneficio ambiental sea proporcional.

RESUMEN DEL CAPITULO.

La minimización de contaminantes se define como la reducción de la cantidad y/o toxicidad de los residuos generados.

En todas las organizaciones existen ciertas áreas que imponen resistencia a la implantación de programas de minimización, sin embargo es posible superar esto.

El programa para minimizar la emisión de contaminates puede incluir mejoras con el fin no solo de minimizar las emisiones si no tambien de alcanzar el maximo de eficiencia en el proceso.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Para poder cumplir con las normas de control de calidad del aire y evitar los problemas producidos por la contaminación es necesario implementar técnicas de reducción de contaminantes.

Las técnicas de control de NOx se clasifican en dos grupos principales; el primer grupo consiste en disminuir la formación de NOx antes de ser generados, mediante la modificación de la combustión o el uso de combustibles limpios. El segundo grupo consiste en la eliminación de NOx en los gases de combustión, lo cual implica técnicas de eliminación física y/o química de los NOx por medio de procesos de tratamiento.

Estas últimas son más eficientes para controlar las emisiones ya que las técnicas de eliminación química y/o físicas se utilizan cuando los estándares de emisión de NOx son mucho más estrictos, aunque una combinación de dos o más técnicas podría alcanzar los resultados deseados.

Los procesos de Tratamiento de Gases de Combustión se dividen en secos y húmedos, de los cuales se recomienda utilizar los procesos T.G.C. secos, ya que ofrecen poco requerimiento de equipo, son procesos simples, ofrecen una eficiencia del 90% y una gran confiabilidad con respecto a los procesos T.G.C. húmedos los cuales son mucho más complejos y costosos.

De las técnicas de control de emisiones se recomienda el proceso T.G.C. de reducción catalítica selectiva con NH₃ que además de las ventajas que ofrecen por ser un proceso T.G.C. seco, se ha aplicado comercialmente en calderas y calentadores donde se ha demostrado su efectividad en la reducción de NOx sin encontrar complicaciones.

Su principal ventaja consiste en el uso de un catalizador selectivo el cual permite una mayor flexibilidad en cuanto al tipo de combustible que se utilice y a la temperatura de operación; se obtienen como productos finales nitrógeno y agua.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- A.A. Siddigi, J.W. Tenini, L.D. Killion.
"Control NO_x emissions from fixed fireboxes".
Hydrocarbon Processing vol. 10 No. 55, pp 94-97, october 1976.
- 2.- A.A. Siddigi, J.W. Tenins.
"NO_x Controls in review".
Hydrocarbon Processing vol. 60 No. 10, pp 115-124. October 1981.
- 3.- Alan S. Wingrove
"Química Organica"
10a edición, Ed. Harla, 1984. México D.F. 1984.
- 4.- Altn:
Environmental processes '93.
Hydrocarbon Processig vol. 72 No. 8, pp 67-80. August 1993.
- 5.- B.Martison..
"How to set up an environmental audit program".
Hydrocarbon Processing vol. 72 No. 9, pp 55-60, september 1993.
- 6.- Cruz. Chamizo. Garritz
"Estructura atómica. Un enfoque químico"
Ed. ADDISON WESLEY IBEROAMERICANA, S.A.México D. F. 1986. pp. 269-270
- 7.- Dr. Héctor Gutierrez Avila
"Normas técnicas ecológicas que establecen los límites máximos
permisibles de emisión de contaminantes y criterios ecológicos de
calidad del aire"
Ed. Blume Barcelona España 1981. pp 51-60
- 8.- Espitia Cabrera Alfonso.
"Metodología de minimización de contaminantes industriales"
Higiene y Seguridad vol. 35 No. 11, pp 6-19, Noviembre 1994.
- 9.- F. Giacobbe; Y. Lee; P. Pietrograndi; G. Laguanliello.
"Turbine lowers NO_x emissions".
Hydrocarbon Processing vol. 64 No. 10, pp 43-46, October 1985.

- 10.- Folleto
"¿Qué estamos haciendo para combatir la contaminación del aire en el valle de México?"
Comisión Metropolitana SEDESOL pp 24-25
- 11.- G.C. England, M.P. Heap and D.W. Pershing.
"Control of NO_x Emissions".
Hydrocarbon Processing vol. 60 No. 1, pp 167-171, January 1980.
- 12.- J.G. Seeloid.
"Reduce heater NO_x in the burner".
Hydrocarbon Processing vol. 61 No. 11, pp 183-186, November 1982.
- 13.- Parkinson, G.
"NO_x controls: Many new systems undergo trials".
Chemical Engineering vol. 88 No. 5, pp. 39-43, March 9, 1981.
- 14.- Petter O. Warner
"Análisis de los contaminantes del aire"
Ed. Paraninfo Madrid España, 1981. pp 143-153
- 15.- Robert H. Dreisbach.
"Toxicología Clínica"
5a edición, Ed. El Manual Moderno, S.A. de C.V. México D.F. 1986
pp. 186-187.
- 16.- Rosenberg, H. S. et al.
"Post combustion Methods for control of NO_x Emissions".
Prog. Energy Combustion Science, vol 6, pp. 287-302, 1980.