

Simulación del sistema de generación de vapor y procesos de depuración de SO₂ y NO_x.

P. Clavelo Robinson.

Departamento de Fundamentos Químicos y Biológicos.
Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría.
Calle 114 esq. 127, Marianao 15, Ciudad de la Habana, Cuba
Teléfono: (537) 260 0641-49 Ext.:358
E – mail: pavel@quimica.cujae.edu.cu

(Recibido el 12 de Enero del 2003, aceptado el 15 de Mayo del 2003)

Resumen.

El presente trabajo propone el empleo del simulador SIMCOMB en el cálculo de la eficiencia de un sistema de generación de vapor con diferentes alternativas, como el tipo de combustible a emplear. Además, el mismo brinda diferentes variantes de sistemas de depuración de SO₂ y NO_x, contaminantes primarios que son causantes de problemas atmosféricos como la lluvia ácida.

Palabras claves: Simulación, generación de vapor, depuración, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, contaminación atmosférica.

1. Introducción.

El aire que respiramos está formado por muchos componentes químicos. Los componentes primarios del aire son: nitrógeno (N₂) y oxígeno (O₂). En el aire también se encuentran pequeñas cantidades de muchas otras sustancias, como: dióxido de carbono, argón, neón, helio, hidrógeno y metano.

Las actividades humanas han tenido un efecto perjudicial en la composición del aire. La quema de combustibles fósiles y otras actividades industriales han cambiado su composición debido a la introducción de contaminantes, incluidos el dióxido de azufre (SO₂), el monóxido de carbono (CO), los compuestos orgánicos volátiles (COV), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y las partículas sólidas y líquidas conocidas como material particulado. Aunque todos estos contaminantes pueden ser generados por fuentes naturales, la actividad humana han aumentado significativamente la presencia de ellos en el aire[5].

La combustión de carbón, petróleo y gasolina es el origen de buena parte de los contaminantes atmosféricos. Muchos de estos contaminantes emitidos a la atmósfera proceden de las calderas industriales y las centrales eléctricas que queman combustibles fósiles. Un 80% del monóxido de carbono y un 40% de los óxidos de nitrógeno e hidrocarburos emitidos proceden de la combustión de la gasolina y el gas combustible en los motores de los autos y camiones.

Las altas chimeneas de las industrias no reducen la cantidad de contaminantes, simplemente los emiten a mayor altura, reduciendo así su concentración *in situ*. Estos contaminantes pueden ser transportados a gran distancia y producir sus efectos adversos en áreas muy alejadas del lugar donde tuvo lugar la emisión. El pH o acidez relativa de muchos lagos de agua dulce se ha visto alterado hasta tal punto que han quedado destruidas poblaciones enteras de peces. Las emisiones de dióxido de azufre y la subsiguiente formación de ácido sulfúrico pueden ser también responsables del ataque sufrido por las calizas y el mármol a grandes distancias.

Los métodos de control de la contaminación atmosférica incluyen la eliminación del producto peligroso antes de su uso, la eliminación del contaminante una vez formado, o la alteración del proceso para que no produzca el contaminante o lo haga en cantidades inapreciables[2].

2. Combustión y contaminación.

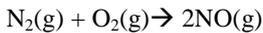
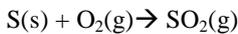
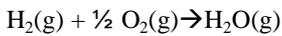
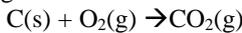
La generación de energía se realiza partiendo fundamentalmente de los procesos de combustión. El proceso de combustión implica la transformación química entre una sustancia o sustancias denominadas combustibles y otra denominada comburente.

La combustión es la oxidación rápida del combustible con un desprendimiento de energía térmica utilizable y la producción de una llama visible.

Además del combustible y el comburente a menudo se requiere una fuente de ignición. El uso de la combustión tiene efectos peligrosos ya que se producen contaminantes y gases con efecto invernadero además de calentamientos residuales y explosiones e incendios en casos de accidentes.

La mayoría de los combustibles contienen carbono, hidrogeno y algunas veces azufre y nitrógeno.

De forma simplificada se puede plantear que en la combustión se producen las cuatro reacciones siguientes:



El monóxido de carbono y los hidrocarburos son producto de combustiones incompletas.

El dióxido de carbono aunque muchas veces no se considera un contaminante por no ser tóxico, es uno de los principales gases con efecto invernadero y como tal es objeto de atención.

Las emisiones de SO_x son generadas durante la combustión por oxidación del azufre contenido en el combustible. Las predominantes están formadas por SO_2 . Si estas no se controlan, son dependientes del azufre contenido en el combustible y no del tamaño de la caldera o del diseño del quemador. En promedio, más del 95% del azufre en el combustible es convertido en SO_2 , entre el 1 y el 5% restante es posteriormente oxidado a SO_3 ; y alrededor del 1 al 3% es emitido como partículas sulfatadas. El SO_3 suele reaccionar con vapor de agua en la atmósfera para formar ácido sulfúrico y como consecuencia provocar problemas de lluvia ácida.

Los óxidos de nitrógeno NO_x pueden formarse por tres mecanismos:

1. El conocido como NO_x térmico que se produce cuando la combustión se produce a temperaturas por encima de 1000 grados Celsius y se debe a que el nitrógeno contenido en el aire de combustión reacciona con el oxígeno .

2. El NO_x del combustible que se produce cuando el combustible contiene compuestos de nitrógeno y estos reaccionan con el oxígeno.

3. El NO_x puntual que se produce en pequeñas cantidades y que se debe a la formación rápida de NO_x durante las primeras etapas de la combustión a partir del oxígeno y nitrógeno del aire.

La formación de partículas puede ser consecuencia de un alto contenido de cenizas en el combustible (solo en

el caso de fuel oils) o a una mala atomización del combustible (en el caso de combustibles sólidos y líquidos)[5].

3. Control de emisión de contaminantes.

Como ya se ha mencionado, existen contaminantes en estado gaseoso, líquido y sólido. Los contaminantes en estado gaseoso incluyen óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (COV). Muchos contaminantes peligrosos son gases. Los contaminantes en estado líquido y sólido, llamados material particulado, incluyen el polvo de cemento, humo, cenizas volantes y vapores de metales(Figura 1).

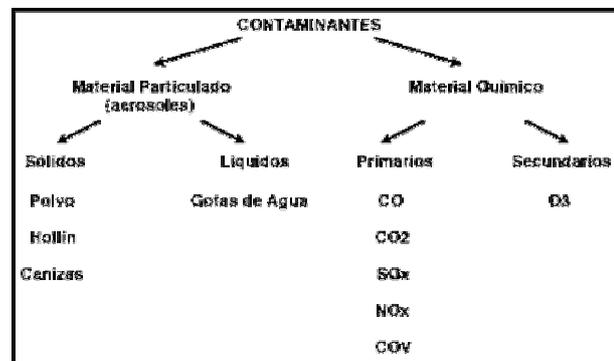


Figura 1. Contaminantes del aire

Las técnicas para limitar la emisión de contaminantes del aire son:

- Cambio de procesos
- Cambio de combustibles
- Buenas prácticas de operación
- Cierre de plantas

Estos métodos de control se aplican tanto para los gases como para las partículas.

Por ejemplo, un cambio de proceso puede ser la conversión de una fuente de energía que emplea combustible fósil en una que usa energía solar o hidroeléctrica. Los generadores de energía solar e hidroeléctrica contaminan el aire menos que los generadores que queman combustibles fósiles.

Un ejemplo de cambio de combustible sería sustituir el carbón por gas natural, que es menos contaminante.

Las buenas prácticas de operación incluyen medidas, tales como el cuidado y mantenimiento apropiado del equipo. Un ejemplo de esta técnica es la inspección y mantenimiento regular para asegurar que no haya fuga de compuestos orgánicos volátiles en una planta química.

Finalmente, el cierre de las plantas es una técnica eficaz para reducir la contaminación. Esta medida puede ser necesaria en casos extremos, por ejemplo, durante un episodio de contaminación del aire. Para la reducción de la contaminación del aire también es eficaz reemplazar plantas antiguas por instalaciones modernas[3].

4. Técnicas de eliminación de gases contaminantes.

Los equipos de depuración para corrientes de gases contaminantes forman parte de un proceso físico-químico de: absorción, adsorción o combustión [6].

Procesos de absorción.

En el proceso de absorción de un gas, el efluente gaseoso que contiene el contaminante a eliminar se pone en contacto con un líquido en el que el contaminante se disuelve. La transferencia de materia se realiza por el contacto del gas con el líquido en lavadores húmedos o en sistemas de absorción en seco.

Procesos de adsorción.

En los procesos de adsorción los gases, vapores y líquidos se retienen sobre una superficie sólida como consecuencia de reacciones químicas y/o fuerzas superficiales. Los sólidos más adecuados para la adsorción son los que presentan grandes relaciones superficie / volumen, es decir, aquellos que tienen una elevada porosidad y área superficial para facilitar el contacto sólido-gas: bauxita, carbón activado, alúmina activada, tamices moleculares, etcétera.

Procesos de combustión.

La combustión constituye un proceso apropiado para la eliminación de compuestos orgánicos transformándolos en dióxido de carbono y vapor de agua y también es válido para determinadas sustancias inorgánicas. La combustión puede ser espontánea o por procesos catalíticos.

5. Depuración de los gases de chimenea.

Los gases emitidos a la atmósfera producto de la quema de combustibles fósiles pueden ocasionar daños al ecosistema y son muy agresivos por su carácter ácido, por ello es necesario controlar las emisiones de estos a partir de una serie de tratamientos para la eliminación tanto de los NO_x, como del SO₂.

5.1- Desulfuración de gases de combustión.

Los procesos de desulfuración de gases de combustión más comunes son.

- Depuración húmeda con cal o caliza
- Depuración húmeda con sulfito de magnesio
- Depuración húmeda con óxido de magnesio
- Depuración húmeda con sulfito de sodio o amoníaco

Depuración húmeda con cal o caliza.

En estos sistemas se pueden alcanzar eficiencias de remoción de SO₂ mayores del 90%.

Tanto en los depuradores de cal o caliza húmeda, el líquido que contiene las sales de sulfito / sulfato y la caliza o hidróxido de calcio recién adicionados es transportado a la torre de absorción. El SO₂ es absorbido dentro de este y una serie de reacciones complejas ocurren. Puesto que la solubilidad del SO₂ en agua es relativamente baja, es necesario tener en la lechada un reactivo como el calcio. Las reacciones entre el calcio y el SO₂ absorbido crean el sulfito de calcio semihidratado (CaSO₃ · ½H₂O) y el sulfato de calcio dihidratado (CaSO₄ · 2H₂O).

Depuración húmeda con sulfito de magnesio.

Un método que mejora la eficiencia en los procesos de depuración con cal o caliza es modificar la solución química en el depurador y en los tanques de lechada adicionando compuestos de magnesio.

Es posible absorber el SO₂ como sulfito o sulfato de magnesio en la solución depuradora, más que con sulfito y/o sulfato de calcio insoluble. El uso del sulfito y/o sulfato de magnesio conduce al incremento de la capacidad absorbente del SO₂.

Depuración húmeda con óxido de magnesio.

En el proceso de depuración con óxido de magnesio (MgO), las funciones de este en la lechada son las mismas que la caliza o la cal en los procesos de depuración con estos compuestos. La diferencia fundamental con estos procesos radica en que este es regenerativo, ya que generalmente la depuración con cal o caliza se considera un proceso de desecho.

En todos los procesos con MgO la lechada de hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂) interviene en la depuración. La absorción del SO₂ por la lechada da lugar a la formación de sulfito o sulfato de magnesio (MgSO₃ o MgSO₄).

La principal ventaja del sistema es que, debido a que es un ciclo cerrado, no produce desechos de ahí que no existan problemas para disponer de los residuos.

Depuración húmeda con sulfito de sodio o amoníaco.

Tanto uno como el otro son excelentes absorbentes del SO_2 . Además, la regeneración puede ser llevada a cabo en un sistema líquido a baja temperatura. Una ventaja que tiene la depuración con sodio (usualmente con soluciones de NaOH y Na_2SO_3) por encima de las de amoníaco es que el catión es no volátil. Ambos procesos, sin embargo, producen compuestos indeseables e inevitables en el depurador: sulfato de sodio en un caso y el sulfato de amonio en el otro.

5.2- Métodos de depuración de NO_x en los gases de combustión.

Los métodos más importantes de depuración de NO_x en los gases de combustión corresponden a la reducción catalítica selectiva (SCR) y a la reducción catalítica no selectiva (SNCR)

Reducción Catalítica Selectiva (SCR)

En la reducción catalítica selectiva se inyecta amoníaco a la corriente de los gases de combustión, donde el catalizador reduce los NO_x para dar como resultado nitrógeno y agua. El reactor catalítico se coloca detrás del economizador, porque permite aprovechar el hecho de que los gases de combustión abandonan a este a una temperatura cercana a la de funcionamiento óptimo de los catalizadores comerciales (300 – 400 °C) [5]. En estos procesos el amoníaco es empleado como agente reductor. La reacción es selectiva, ya que el amoníaco podría reaccionar con el oxígeno dando como producto monóxido de nitrógeno y agua. Con este método se consigue una eficiencia entre el 60 y el 90% de eliminación de NO_x .

Reducción No Catalítica Selectiva (SNCR)

Los procesos de reducción catalítica no selectiva están basados en la adición de urea o compuestos con amoníaco como agentes reductores para convertir los óxidos de nitrógeno (NO_x) a nitrógeno molecular (N_2).

A diferencia del proceso selectivo (SCR), éste ocurre a altas temperaturas, entre 1700 a 2000°F (930 – 1090°C), necesaria para activar el catalizador. Esto significa que el punto de inyección debe estar ubicado a la salida del horno[8].

Su aplicación está limitada a aquellas corrientes que contengan poca cantidad de aire en el gas[4]. Con este proceso se alcanzan eficiencias de remoción de NO_x entre un 30 y un 60%.

6. Aplicación del simulador SIMCOMB.

El programa SIMCOMB desarrollado en Visual Basic v.6.0 está compuesto por los siguientes módulos: simulación de un sistema de generación de vapor, donde las calderas pueden ser tanto del tipo piro-tubular como

acuotubular, simulación de procesos de depuración de SO_2 y NO_x , gases que constituyen contaminantes primarios del aire y el análisis de dispersión de los gases mostrados en la Figura 1.

En este trabajo a partir de diferentes alternativas de combustibles, se simula el sistema de generación de vapor. Posteriormente, se proponen dos procesos para disminuir las emisiones de SO_2 . Las variantes de calderas se presentan a continuación:

Variante 1

Se analiza una caldera de vapor de la que se conocen:

- Producción de 10 T/ h de vapor sobrecalentado a 0,980 MPa y 370°C (capacidad nominal = 12 T/ h)

- Alimentación con agua a 80°C la cual se compone de un 30% de condensados y el resto por agua tratada de 250 ppm de sólidos disueltos

- el combustible es fuel oil de composición:

C-86,4%, H-11,1%, S-2,5%, todos máxicos con un consumo de 0,910 m³/h (de 14.4 °API) y temperatura de 30°C.

- la composición Orsat de los gases de combustión es: 12,2% de CO_2 , 4,1% de O_2 y se encuentran a 260°C

- el aire puede considerarse de 0,015 kg de agua/kg aire seco y se encuentra a 30°C

- vapor de atomización = 0,25 kg vapor / kg de combustible

- el índice de Bacharach fue de 3.

Variante 2.

Se analiza una caldera de vapor de la que se conocen:

- Producción de 10 T/ h de vapor sobrecalentado a 0,980 MPa y 370°C (capacidad nominal = 12 T/ h)

- Alimentación con agua a 80°C la cual se compone de un 30% de condensados y el resto por agua tratada de 250 ppm de sólidos disueltos.

- El combustible es gas natural de composición:

CH_4 -75.66%, C_2H_6 -4.15%, C_3H_8 -2.54%, C_4H_{10} -1.41%, C_5H_{12} -0.64%, C_6H_{14} -0.53, CO_2 -8.41, N_2 -0.14, H_2O -1.11%, H_2S -5.4%

Todos volumétricos con un consumo de 973,83 Nm³/h y temperatura de 30°C.

- La composición Orsat de los gases de combustión es: 12,2% de CO_2 , 4,1% de O_2 y se encuentran a 260°C

- El aire puede considerarse de 0,015 kg de agua/kg aire seco y se encuentra a 30°C.

-

En el caso de la primera variante se empleó Fuel Oil y el SO_2 producto de la combustión fue tratado en el sistema de depuración con cal o caliza húmeda.

En cuanto a la variante 2, trabajando con gas natural de alto contenido de H_2S , el mismo fue tratado antes de la combustión con metil-dietanol-amina.

Para estas dos variantes se ajustaron los flujos de combustible para que la eficiencia de ambos

generadores fuera de 79.73% y los resultados se obtuvieron aplicando los balances de materia y energía en el generador de vapor.

$$\eta_{GV} = \frac{CUT}{Q_D} * 100 = \frac{D(h_V - h_L)}{Q_D} * 100 \quad (1)$$

donde:

η_{GV} : Eficiencia del generador de vapor [%]

CUT: Calor útil transferido [kJ]

D: Producción de vapor [Ton/h]

h_V : entalpía del vapor de agua producido [kJ/Kg]

h_L : entalpía del agua líquida alimentada [kJ/Kg]

VCI: Valor calórico inferior del combustible [kJ]

Q_D : Calor disponible [kJ]

$$Q_D = VCI + H \text{ combustible} + H \text{ vapor de atomización} + H \text{ aire húmedo}$$

En general H combustible (calor sensible desde la temperatura base del balance hasta la temperatura de precalentamiento) es despreciable en comparación con el VCI total que aporta el combustible. Para calderas de tipo pirrotubular, donde la atomización es mecánica y no se precalienta el aire se cumple exactamente que $Q_D = VCI$, aún para calderas acuotubulares con atomización por vapor, pero donde no se precalienta el aire, se puede considerar que $Q_D \cong VCI$. Solo en los casos de calderas acuotubulares con alto grado de precalentamiento de aire, la aproximación anterior no se cumple, debiéndose sustituir en las expresiones de este trabajo el término $Mc \cdot VCI$ por Q_D calculado como fue definido anteriormente (Mc es el flujo de combustible).

Los resultados de la simulación del sistema de generación de vapor se muestran a continuación, conjuntamente con las pantallas del programa:

Tabla 1. Resultados obtenidos por el programa SIMCOMB (Sistema de generación de vapor).

Variante	Flujo (kg/h)	VCI (kJ/kg)	Eficiencia del G.V.(%)	Caudal de gases secos (m ³ /s)	Flujo de SO ₂ (kmol/h)	Concentración de SO ₂ (µg/m ³)
1	882.56	40453.5	79.73	6.719	0.689	273.12
2	957.6	37460.54	79.73	4.851	2.348	1087

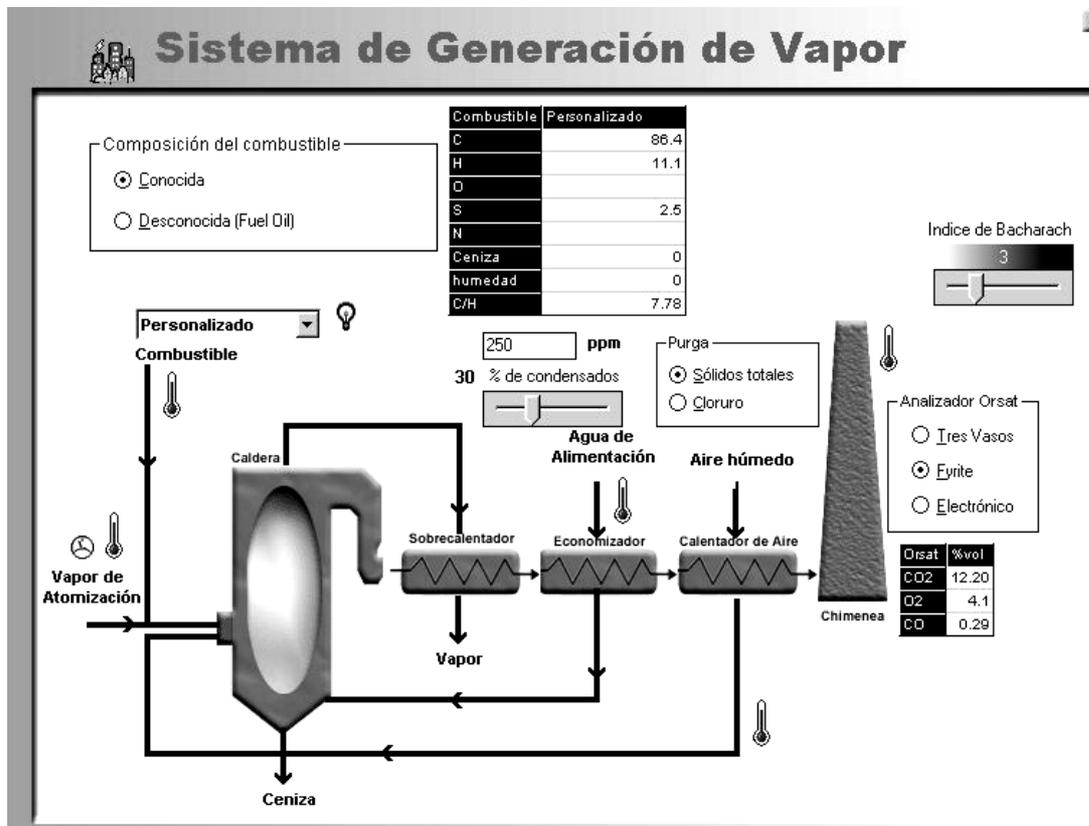


Figura 2. Simulación del sistema de generación de vapor de la variante 1.

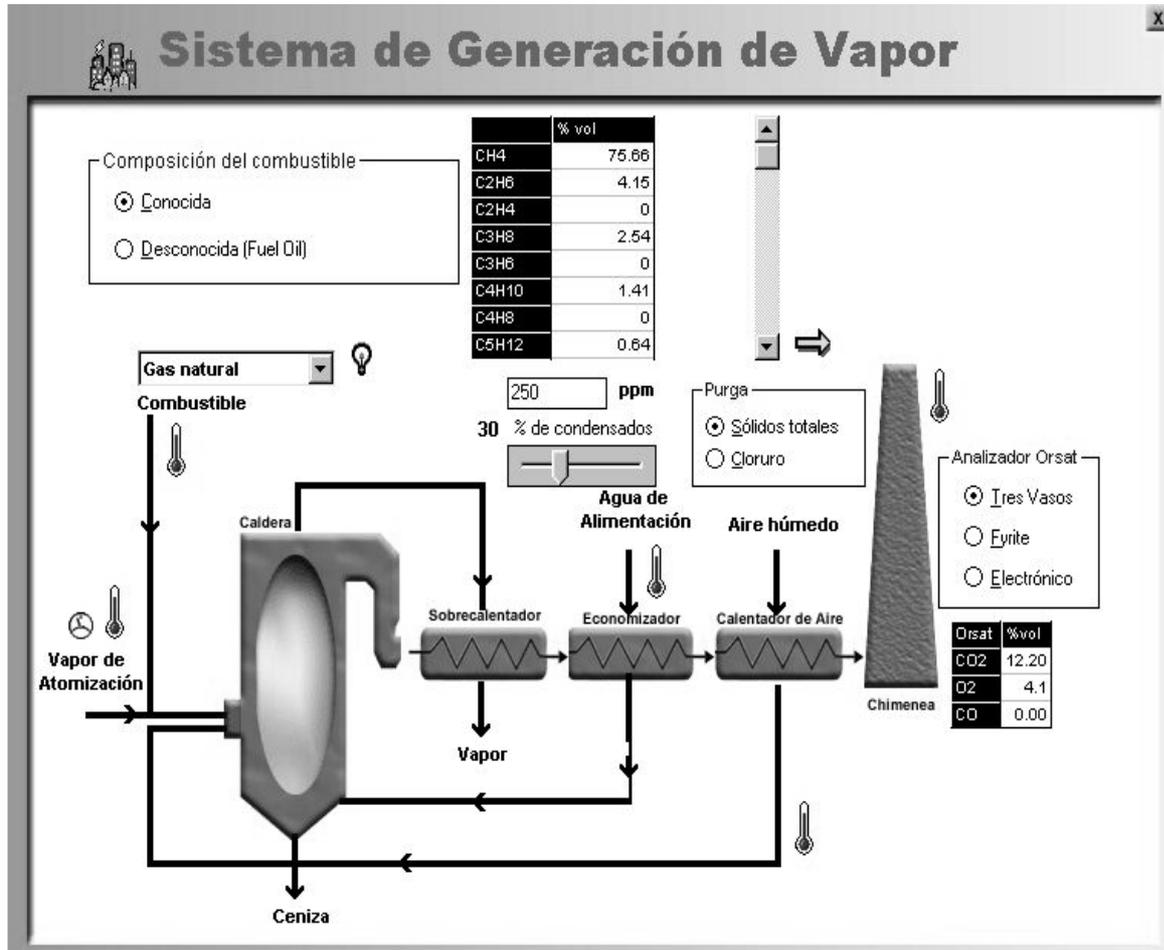


Figura 3. Simulación de del sistema de generación de vapor de la variante 2.

Posteriormente se analizaron dos posibles tratamientos para reducir las emisiones de SO_2 a la atmósfera.

Para la variante 1 se escogió el proceso de depuración húmeda con cal o caliza (proceso de desulfuración después de la combustión) y para la segunda variante

con gas natural se tuvo en cuenta el proceso de eliminación del H_2S con metil-dietanol-amina (tratamiento antes de la combustión). Para ambos procesos de tratamiento la eficiencia tomada fue de un 90%.

Los resultados se muestran a continuación:

Tabla 2. Resultados obtenidos por el programa SIMCOMB (con tratamiento).

Variante	Flujo (kg/h)	VCI (kJ/kg)	Eficiencia del G.V.(%)	Caudal de gases secos (m^3/s)	Flujo de SO_2 (kmol/h)	Concentración de SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1*	882.557	40453.5	79.73	6.719	0.0689	27.3
2**	911.061	39270.47	79.94	4.99	0.242	110

*Desulfuración de los gases de combustión empleando depuración húmeda con cal o caliza.

**Tratamiento para eliminar el H_2S del gas combustible con metil-dietanol-amina.

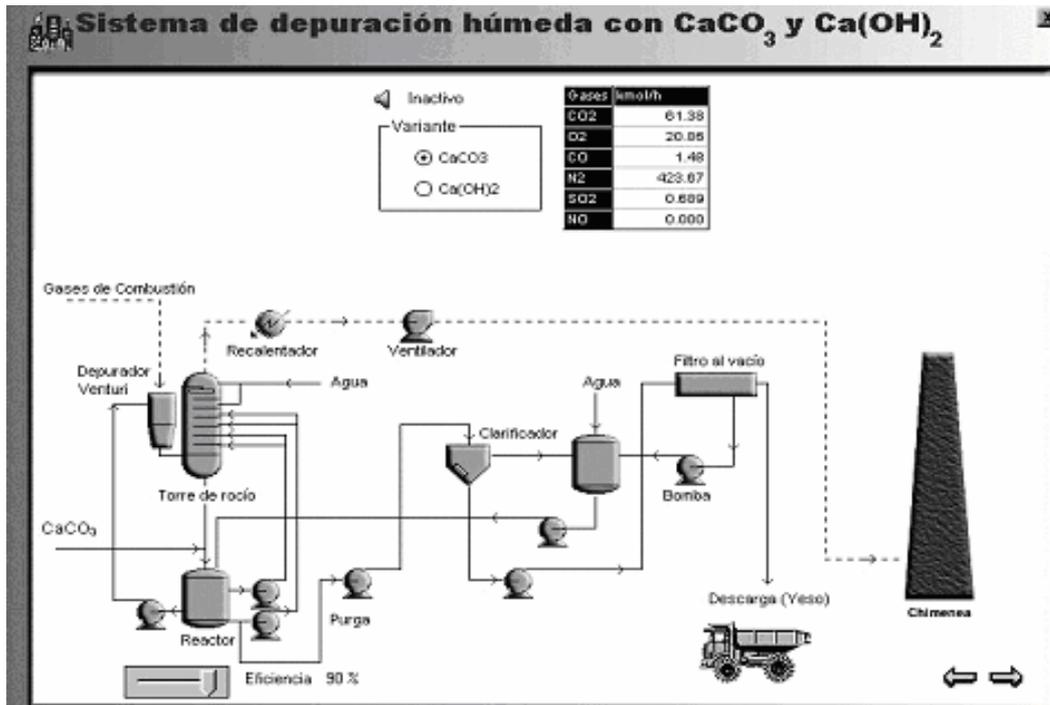


Figura 4. Simulación de sistema de depuración húmeda con caliza y cal. (variante 1)

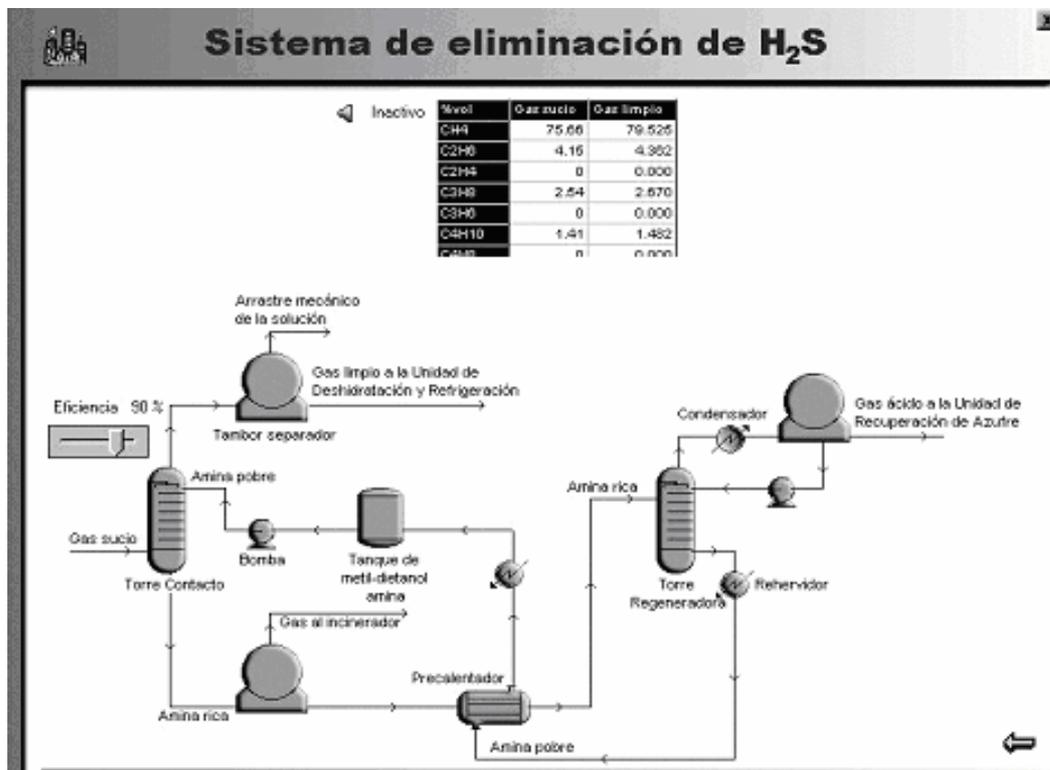


Figura 5. Simulación de sistema de eliminación de H₂S. (variante 2)

7. Conclusiones.

A partir del uso del programa se ha comprobado que los estudiantes pueden analizar las diferentes alternativas para un proceso de generación de vapor a partir de diferentes variables de operación y tipo de combustible a utilizar. En este trabajo se analizaron dos variantes donde las variables de operación fueron las mismas.

En la primera variante donde se empleó fuel oil como combustible se utilizó el sistema de tratamiento con cal o caliza para eliminar la mayor parte del dióxido de azufre en los gases de combustión.

En la variante 2 fue empleado el gas natural como combustible y el mismo fue tratado antes de entrar a la caldera con metil-dietanol-amina con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de H₂S. Esto trajo como consecuencia a partir de lo ya expuesto un ligero aumento de la eficiencia del generador de vapor (de 79,73% a 79,94%), así como la disminución de la concentración de SO₂ a la salida de la chimenea, siendo esta menor que la concentración máxima admisible.

8. Referencias.

1. Colectivo de autores: Procesos de Limpieza del Gas. *Conferencia al MIB*, Varadero, 1998.
2. E. Korc, M.: Curso de orientación para el control de la contaminación del aire. Lección 2, Octubre2001, pp. 3.
3. E. Korc, M.: Curso de orientación para el control de la contaminación del aire. Lección 8, Octubre2001, pp. 3.
4. F. Llop, M.: Técnicas de depuración. Institut de Tecnologia i Modelitzacio Ambiental, Universidad de Girona, 1996.
5. F. Pire Riva, S.: Contaminación atmosférica. Centro de Ingeniería de Procesos, CUJAE, 2002.
6. Martín Estévez, N., Melón Vega, M. y Sánchez Albiz, P.: Depuración de emisiones atmosféricas industriales. Mayo2000. URL: <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-13a.pdf>.
7. Norma Cubana NC 93-02-202.
8. Wark, K., f. Warner, C. y T. Davis, W.: Air Pollution. Addison-Wesley, California, 1998.

Simulation of the steam generation system and scrubbing processes of SO₂ and NO_x.

Abstract.

The present work proposes the employment of the simulator SIMCOMB in the calculation of the efficiency of the steam generation system with different alternative, as the type of fuel to use. Also, the same one offers different variants of scrubbing processes of SO₂ and NO_x, primary pollutants that are causing of atmospheric problems as the acid rain

Key words: simulation, . steam generation, scrubbing, sulfur dioxide, nitrogen oxides, air pollution.