

Sistemas de reducción de óxidos de nitrógeno

Fernando SÁNCHEZ SANTAFÉ
RESA

Comparación y evaluación de procesos

Introducción

La Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos introduce un valor límite de emisión a la atmósfera para los óxidos de nitrógeno (NO_x).

En la actualidad la única norma que regula en el Estado Español la emisión de óxidos nitrógeno procedentes de la incineración de residuos a la atmósfera es el Decreto 323/1994 de la Generalitat de Catalunya, de 4 de noviembre, por el cual se regulan las instalaciones de incineración de residuos y los límites de sus emisiones a la atmósfera. A efectos prácticos, el generoso límite de emisión (300 ppm medido como NO_2 , para nuevas instalaciones de incineración de residuos municipales y asimilables) no lleva aparejado ningún tipo de actuación técnica; puesto que las emisiones típicas de NO_x en este tipo de instalaciones son notablemente inferiores.

El Estado Español ha incumplido la fecha del 28 de diciembre para poner en vigor las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas necesarias para dar cumplimiento a lo dispuesto en la Directiva 2000/76/CE. En cualquier caso, más pronto que tarde, será necesario modificar las instalaciones existentes, a fin de adaptarlas al cumplimiento de los requisitos de dicha Directiva.

¿Qué son los óxidos de nitrógeno (NO_x)?

La familia de compuestos NO_x y sus propiedades se enumeran en la tabla 1.

Cuando cualquiera de estos óxidos se disuelve en agua y se descompone,

forma ácido nítrico (HNO_3) o ácido nitroso (HNO_2). El ácido nítrico forma sales de nitrato cuando es neutralizado. El ácido nitroso forma sales de nitrito. De esta manera, los NO_x y sus derivados reaccionan ya sea como gases en el aire, como ácidos en gotitas de agua o como sales.

¿Qué NO_x se producen en la combustión de los residuos?

Las emisiones de NO_x provenientes de la combustión de los residuos son principalmente en la forma de NO (cerca del 95% del NO_x se presenta en esta forma en los gases de combustión). El resto es dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual es inestable a altas temperaturas.

Una vez que el gas de combustión es emitido a la atmósfera, la mayor parte de NO_x es finalmente convertido a NO_2 .

El NO es generado hasta el límite del oxígeno disponible (alrededor de

200.000 ppm) en el aire a temperaturas por encima del 1.300 °C. A temperaturas menores de 760 °C, el NO es generado a concentraciones mucho más bajas o no se genera en absoluto.

En toda combustión hay dos mecanismos básicos para la formación de NO_x . Estos NO_x son:

* NO_x térmico - La concentración de "NO_x térmico" se controla por las concentraciones molares de nitrógeno y oxígeno y la temperatura de combustión. La combustión a temperaturas bastante por debajo de 1.400 °C forma concentraciones mucho más bajas de NO_x térmico.

* NO_x del combustible - Los combustibles que contienen nitrógeno crean "NO_x combustibles" que resultan de la oxidación del nitrógeno ya ionizado contenido en el combustible.

En las plantas incineradoras de residuos municipales, las concentraciones medidas de NO_x están normalmente en el rango de 100 a 450 mg/Nm³, siendo el rango de valores más típicos de entre 200 y 400 mg/Nm³, medidos como NO_2 referidos a Condiciones Normales, 11% de O_2 y gas seco.

La Directiva 2000/76/CE establece, para las instalaciones de incineración existentes de capacidad nominal superior a 6 toneladas por hora y para las instalaciones de incineración nuevas, un valor límite medio diario de emisión a la atmósfera, para la suma de monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), expresados como dióxido de nitrógeno (NO_2), de 200 mg/Nm³ de gas seco, en condiciones normales y 11% O_2 . En idénticas condiciones, el valor límite establecido para las instalaciones de incineración ya existentes de capacidad nominal no superior a 6 toneladas por hora es de 400 mg/Nm³.



Figura 1.

Fórmula	Nombre	Valencia del Nitrógeno	Propiedades
N ₂ O	óxido nitroso	1	gas incoloro soluble en agua
NO	óxido nítrico	2	gas incoloro ligeramente soluble en agua
N ₂ O ₂	bióxido de dinitrógeno	2	gas incoloro ligeramente soluble en agua
N ₂ O ₃	trióxido de dinitrógeno	3	sólido negro, soluble en agua, se descompone en agua
NO ₂	bióxido de nitrógeno	4	gas café rojizo, muy soluble en agua, se descompone en agua
N ₂ O ₄	tetróxido de dinitrógeno	4	gas café rojizo, muy soluble en agua, se descompone en agua
N ₂ O ₅	pentóxido de dinitrógeno	5	sólido blanco, muy soluble en agua, se descompone en agua

Tabla 1. Óxidos de Nitrógeno (NO_x).

Además, la Directiva, para las instalaciones de incineración de existentes de capacidad nominal superior a seis toneladas por hora y para las instalaciones de incineración nuevas, indica que se considerará que se cumple el valor límite de emisión a la atmósfera si ningún valor medio semihorario supera el valor de 400 mg/Nm³ de gas seco, en condiciones normales y 11%O₂, o cuando, en idénticas condiciones, el 97% de los valores medios semihorarios, a lo largo del año, no supera el valor de 200 mg/Nm³.

Los valores arriba expuestos indican que, prácticamente con seguridad, será necesario adoptar medidas correctoras en todas las instalaciones de incineración de residuos municipales nuevas y en todas las instalaciones de incineración de residuos municipales existentes de capacidad nominal superior a 6 toneladas por hora.

¿Qué medidas se pueden adoptar para reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera?

Las emisiones de NO_x en plantas de incineración de residuos pueden reducirse mediante la aplicación de medidas primarias (modificaciones de las condiciones de la combustión tendientes a reducir la producción de NO_x) y de medidas secundarias (utilización de reactivos para reducir las emisiones de NO_x formado en la combustión).

Medidas primarias de reducción de las emisiones de NO_x a la atmósfera

Las medidas primarias para la reducción de las emisiones de NO_x aplicables a las instalaciones de incineración de residuos son las que a continuación se incluyen.

Disminución del exceso de aire de combustión

El exceso de aire está relacionado con la cantidad de NO_x generado. Limitar el exceso de aire puede contribuir a reducir la formación de NO_x en los gases de combustión. En la combustión de los residuos, sin embargo, el exceso de aire no debe ser demasiado bajo para prevenir emisiones excesivas de monóxido de carbono (CO) y corrosiones indeseadas en caldera.

Disminución del precalentamiento del aire

Al reducir el precalentamiento del aire, la temperatura de combustión baja y la formación de NO_x disminuye.

Distribución del aire de combustión

Una adecuada distribución del aire de combustión entre aire primario (por debajo del combustible) y aire secundario (por encima de la llama) conlleva una disminución de la formación de NO_x.

Recirculación del gas de combustión

La recirculación de parte del gas de combustión, normalmente sustitu-

yendo un 15-25% del aire de combustión, reduce el oxígeno disponible y, en algunos casos, puede reducir ligeramente la temperatura de combustión, disminuyendo la generación de NO_x.

Una recirculación excesiva de gas puede producir, por incremento de las condiciones reductoras, una combustión incompleta y, en consecuencia, elevadas emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y CO, y problemas de corrosión.

La experiencia en aplicaciones comerciales de esta técnica muestra que los problemas por corrosión en caldera son menos significativos cuando el gas recirculado se toma agua abajo del sistema de depuración del gas de combustión.

Mediante esta técnica es posible reducir las emisiones de NO_x a la atmósfera en aproximadamente un 20%.

De acuerdo con la IPPC S 5.01 (*Interim Sector Guidance for the incineration of waste and fuel manufactured from or including waste*) publicada por la Agencia Medioambiental de Reino Unido, esta técnica se considera BAT (*Best Available Technology*) para las nuevas plantas de incineración de residuos.

Medidas secundarias de reducción de las emisiones de NO_x a la atmósfera

Como quiera que sólo con medidas primarias difícilmente podrá respetarse el valor límite de emisión establecido por la Directiva 2000/76/CE, será necesario adoptar también medidas secundarias.

De entre las tecnologías disponibles para la reducción secundaria de los NO_x destacan:

- * la reducción catalítica selectiva (SCR), y
- * la reducción catalítica no selectiva (SNCR).

Sistemas DeNO_x SCR

Los sistemas SCR (figura 1) se basan en la inyección de amoníaco (agente reductor) en el seno del gas de combustión que atraviesan posteriormente un lecho que contiene un catalizador (figura 2).

Para un buen funcionamiento es fundamental una buena mezcla de la corriente de amoníaco con la

corriente de gas de combustión sobre el lecho del catalizador.

El rendimiento de eliminación de NO_x alcanza valores de entre el 80 y el 95% con consumos de amoníaco del orden del estequiométrico. En consecuencia, el escape de amoníaco en chimenea ("slip") es bajo.

El uso de sistemas SCR es prácticamente obligado si se desean garantizar valores de emisión de NO_x a la atmósfera inferiores a 100 mg/Nm^3 de gas seco, en condiciones normales y al 11% O_2 .

Los catalizadores se realizan normalmente con titanio, vanadio y wolframio y su temperatura óptima de reacción se sitúa normalmente entre los 320 y 380°C , aunque en la actualidad hay ya catalizadores que trabajan a 250°C , llegando, bajo determinadas circunstancias, incluso a 160°C .

Las principales reacciones son:



Una disposición tal que el reactor SCR esté delante de la instalación de depuración del gas de combustión no es aconsejable en el caso en que, como en las incineradoras de residuos, el gas a depurar contenga cantidades significativas de sustancias (Pb, Na, etc.) que puedan "envenenar" el catalizador.

En plantas incineradoras de residuos, la ubicación más usual del catalizador es en cola del sistema de depuración, en la denominada configuración fría (figura 3). En este caso, el gas depurado, prácticamente libre de metales pesados, partículas y gases ácidos, se recalienta hasta la temperatura requerida mediante intercambiadores de calor gas-gas y quemadores auxiliares aguas arriba de la inyección del amoníaco. En estas condiciones la vida útil del catalizador puede superar

incluso los 6 años (una estimación aproximada de sustitución del catalizador es: en promedio se sustituye una capa de bloques de catalizador cada 2-3 años).

Los bloques de catalizador agotados se deben conducir a depósitos de seguridad para residuos peligrosos o deben ser retornados a los suministradores para su tratamiento y/o eliminación.

La experiencia industrial ha demostrado que algunos de estos catalizadores, bajo determinadas circunstancias se comportan como destructores de dioxinas. En este caso es necesario utilizar capas adicionales de bloques de catalizador.

El coste de inversión de un sistema SCR puede ser del orden de entre 4 y 6 veces el coste de inversión de un sistema SNCR.

La caída de las ventas de energía eléctrica con un sistema SCR serán superiores en $15-25 \text{ kWh}$ por tonelada de residuo incinerado que en un sistema SNCR (incluyendo las pérdidas térmicas en ambos casos). De ellos, $10-15 \text{ kWh}$ por tonelada de residuos serán debidos a la mayor pérdida de carga del sistema SCR.

Otro coste de operación significativo será el del combustible auxiliar en caso de necesitarse recalentar el gas de combustión depurado aguas arriba del catalizador.

También será significativo el coste de eliminación de los bloques de catalizador agotado.

El ahorro de reactivo, si se considera amoníaco acuoso al 25% ($\text{NH}_4\text{OH}25\%$) respecto a un sistema SNCR puede ser de entre 0 y 2Kg de amoníaco acuoso por tonelada de residuo incinerado, para disminuir la concentración de NO^x desde un valor de 400 mg/Nm^3 de gas seco, en condiciones normales y 11% O_2 , hasta un valor de 200 mg/Nm^3 en idénticas condiciones.

Sistemas DeNOx SNCR

La tecnología SNCR (figura 4) se basa en la inyección de amoníaco (NH_3) o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) en el seno de los gases de combustión de los residuos, reduciendo los NO_x a nitrógeno y agua.

En el caso del amoníaco, se utiliza normalmente amoníaco acuoso al 25%

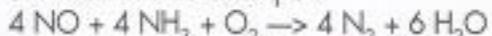
($\text{NH}_4\text{OH}25\%$), que se adquiere como tal a granel.

En el caso de la urea, se suele adquirir en perlas ensacadas en big-bags y se prepara "in situ" una disolución a una concentración aproximada del 32%. En este caso, se requiere además de alguna sustancia que facilite la formación de la disolución de urea en agua, como la carbamina concentrada.

Cuando se usa amoníaco la ventana óptima de temperaturas es de entre 930 y 980°C . Cuando se usa urea la ventana óptima de temperaturas es de entre 950 y 1.050°C .

Para ajustar la inyección a la ventana óptima de temperatura existentes diferentes soluciones comerciales basadas bien en implantar boquillas de inyección a diferentes niveles en la caldera, bien en el uso de lanzas de inyección motorizadas capaces de variar el ángulo de inyección.

La ecuación de la reacción con amoníaco está dada por:



La ecuación de la reacción con urea está dada por:



Tanto en un caso como en el otro (urea o amoníaco) el proceso SNCR es simple y sus costes de inversión son comparativamente bajos, de entre 10 y 20 € por cada Nm^3 por hora de capacidad instalada.

La eficacia de depuración puede llegar en condiciones adecuadas hasta un 60-70%, con escape de amoníaco en chimenea inferior a 10 mg/Nm^3 de gas seco, en condiciones normales y 11% O_2 .

El proceso SNCR pierde interés cuando se requieren altas eficiencias de reducción ya que el escape de amoníaco en chimenea sube hasta valores que superan con facilidad y por un amplio margen los 20 mg/Nm^3 .

En circunstancias normales se pueden considerar unos costes directos (base año 2003) de explotación (operación y mantenimiento) de entre 1 y 2,5 € por tonelada de residuo incinerado.

El coste exacto dependerá de las condiciones particulares de cada instalación.

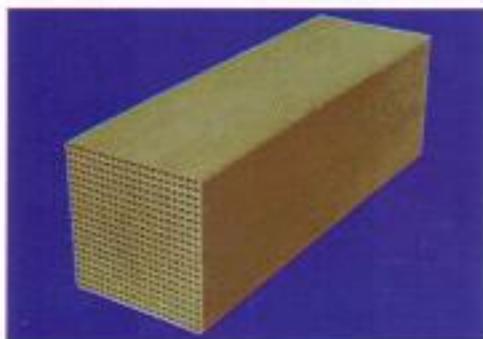


Figura 2.

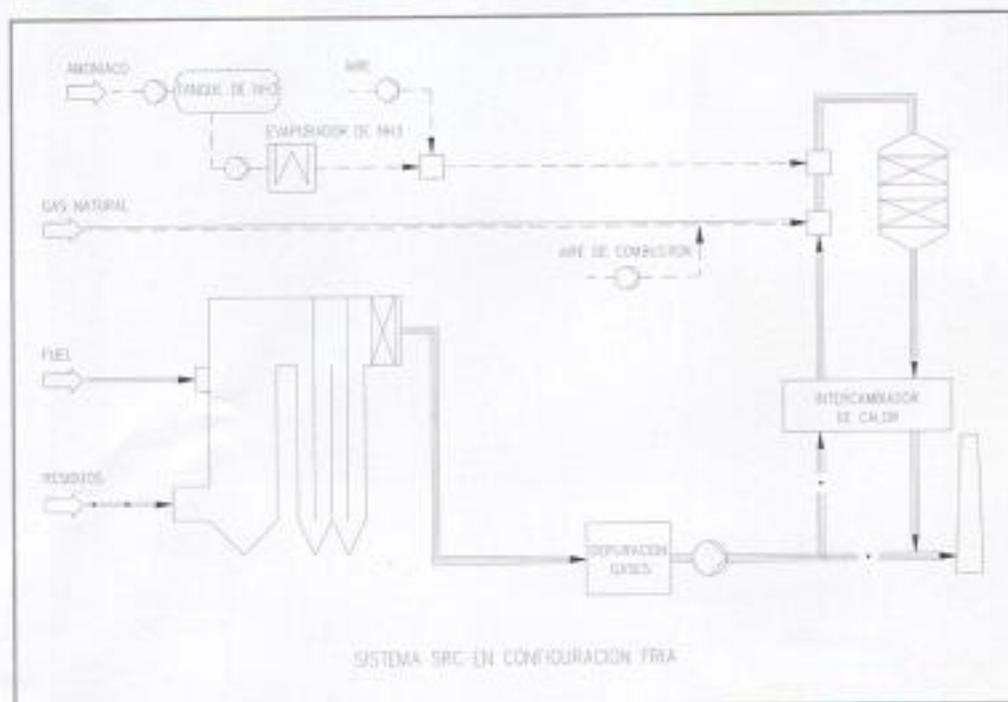


Figura 3.

Algunas consideraciones relevantes para la comparación económica de las medidas secundarias de reducción de las emisiones de NO_x a la atmósfera

Una vez se tienen determinadas las necesidades técnicas a cubrir, para la comparación económica de los distintos procesos para la reducción secundaria de las emisiones de NO_x a la atmósfera es necesario tener en cuenta:

- * Homogeneizar las condiciones de funcionamiento a que se van a comparar los distintos sistemas. Se debe velar además por que esas condiciones sean representativas de las condiciones reales en que se operará la planta.
- * Si la planta es existente es importante determinar si hay excedentes de aire comprimido o vapor, puesto que ello puede condicionar los costes del sistema.
- * Se debe obtener consumos y precios de todos los reactivos (por ejemplo el precio del aditivo para facilitar la disolución de la urea puede ser de entre 30 y 40 veces el precio de la urea).
- * Se debe obtener consumos y precios para el resto de consumibles y servicios. Ello incluye, por ejemplo, asignar un precio (basado en costes o en disminución de ingresos) al agua desmineralizada, al aire comprimido, al vapor o a la energía eléctrica obtenidos en la propia instalación.

* Se deben establecer estimaciones razonables para la reposición de elementos del sistema.

Con todos estos aspectos, la inversión y aquellas circunstancias particulares que apliquen a cada caso concreto, se llega a establecer un coste actualizado que sirve para la comparación económica de distintos procesos o de distintas ofertas del mismo proceso.

Resumen y conclusiones.

El resumen y las conclusiones del presente trabajo son:

La Directiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos obliga, con carácter general, a adoptar medidas correctoras para la reducción de las emisiones a la atmósfera de NO_x en las instalaciones de incineración de residuos municipales de capacidad nominal superior a 6 toneladas por hora existentes y en las nuevas instalaciones con independencia de su capacidad.

De forma general, las medidas primarias no serán suficientes para conseguir cumplir los valores límite de emisión fijados por la Directiva.

En las nuevas instalaciones de incineración de residuos, por cuestiones de sostenibilidad medioambiental debiera considerarse incorporar la recirculación de una porción del gas de combustión al horno donde se incineran los residuos.

Para las condiciones que se conciben en algunas de las plantas existentes, un sistema SNCR puede proporcionar una solución suficiente desde el punto de vista técnico y económicamente más barata que un sistema SCR.

Cuando se requieran altas eficiencias de depuración, por ejemplo en ciudades donde se sobrepasen los valores guía de NO_x, será preferible un sistema SCR, que además puede utilizarse para reducir las emisiones de dioxinas.

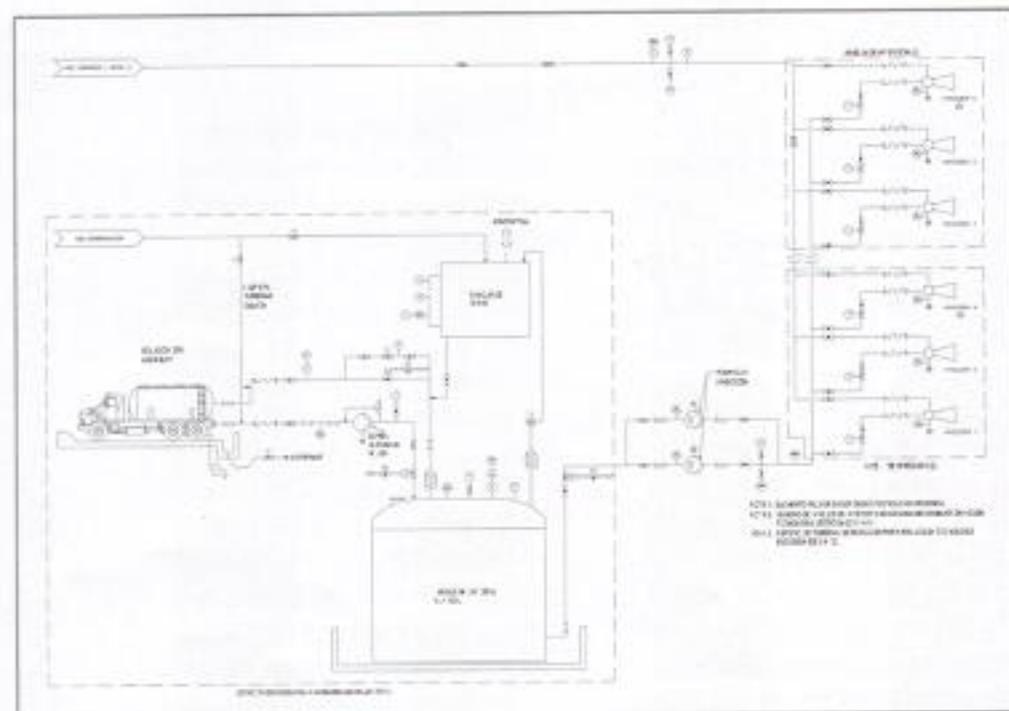


Figura 4.