

---

### 3 EMISIONES DE NO<sub>x</sub> EN INCINERACIÓN

#### 3.1 GENERACIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son contaminantes gaseosos que se forman principalmente a través de procesos de combustión. Mientras que el gas de combustión se encuentra dentro de la unidad de combustión, cerca del 95% del NO<sub>x</sub> existe en forma de óxido nítrico (NO). El resto es dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), el cual es inestable a altas temperaturas. Una vez que el gas de combustión es emitido a la atmósfera, la mayor parte del NO<sub>x</sub> es finalmente convertido a NO<sub>2</sub>.

Las cantidades de óxidos de nitrógeno producidas en procesos de combustión industriales dependen de un gran número de factores de gran complejidad de carácter físico y químico, entre los factores químicos cabe citar los mecanismos cinéticos que llevan a la formación y reducción de los óxidos de nitrógeno en reacciones homogéneas (fase gaseosa) y heterogéneas (interfase sólido-gas).

Los factores físicos de relevancia incluyen fenómenos de difusión y el establecimiento de gradientes de concentración de los reactivos y temperatura, inducidos por la turbulencia.

##### 3.1.1 Fuentes de nitrógeno:

Son dos las grandes fuentes de nitrógeno a partir de las cuales se generan los NO:

- Nitrógeno molecular N<sub>2</sub> presente en el aire. Caracterizado por la existencia de un triple enlace con elevada energía (945 kJ/mol).
- Especies nitrogenadas presentes en el combustible, designadas genéricamente NX (donde X representa un átomo o grupo de átomos). Las energías de enlace van desde 260 a 770 kJ/mol,

---

correspondientes a las uniones C-N con enlace simple y triple enlace, respectivamente.

### 3.1.2 Composición del medio reaccionante

La composición de la atmósfera en que se lleva a cabo la reacción de combustión determina la naturaleza de los reactivos que intervienen en la formación del NO. En una llama de hidrocarburos gaseosos se pueden distinguir dos zonas bien diferenciadas en función de los radicales presentes

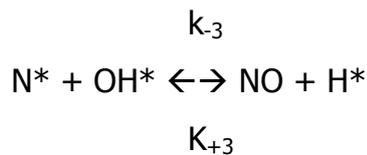
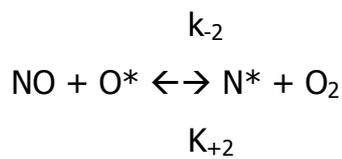
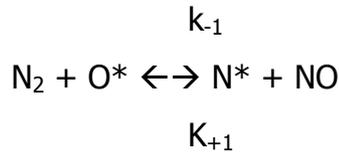
- Zona de oxidación o frente de llama, donde predominan los radicales hidrocarbonados(CX), es decir, fragmentos de hidrocarburos de muy corta vida por su reactividad elevada que desaparecen rápidamente y que no se encuentran posteriormente entre los productos de combustión.
- Zona de los productos de reacción, en la que predominan los radicales H, OH y O.

En función de las combinaciones posibles entre fuentes de nitrógeno (del aire o del combustible) y la naturaleza del medio reaccionante (frente de llama o zona de productos) se definen tres mecanismos específicos de formación de NO.

-NO térmico  
-NO del combustible  
-NO súbito (este mecanismo no se describe debido a que es poco importante.

### 3.1.3 Mecanismo térmico

Por NO térmico se denomina a la fracción de NO procedente de la oxidación del nitrógeno molecular introducido con el aire de combustión. Para su formación requiere principalmente condiciones de llama oxidantes y su cinética se describe mediante el denominado mecanismo de Zeldovich:



La velocidad de formación del NO térmico está limitada, principalmente, por las dos primeras reacciones. Mediante ecuaciones de velocidad de reacción para dichas reacciones y algunas simplificaciones, se llega a la conclusión de que existe una clara dependencia entre la velocidad de formación del NO térmico y la temperatura. De manera que hay una temperatura límite por debajo de la cual sólo se formarán pequeñas cantidades de NO térmico.

La riqueza de la llama tiene también influencia en la velocidad de formación del NO térmico. Para mezclas estequiométricas se alcanza un máximo. En mezclas pobres, el aumento de la velocidad derivada de la mayor concentración de oxígeno se ve contrarrestado por el efecto de negativo de la disminución de la temperatura de llama con el resultado de una menor velocidad neta de formación.

En mezclas ricas, la velocidad de formación también es menor que en la estequiométrica por la destrucción debido a la acción del combustible del NO.

El tercer factor decisivo en la velocidad de formación del NO térmico es el tiempo de reacción. El proceso transcurre con cierta lentitud por lo que se requiere un tiempo determinado para alcanzar el equilibrio (función de la temperatura). Si antes de que se alcance el equilibrio se logra retirar los reactivos hacia una zona de menor temperatura se reducirá la formación de NO térmico.

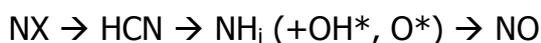
#### 3.1.4 Mecanismo del NO del combustible

En la zona de oxidación de la llama, las especies orgánicas nitrogenadas (NX) presentes en el combustible se transforman en una serie de especies secundarias de nitrógeno (NZ) principalmente, debido al ataque de radicales hidrocarbonados (CX).

Estas especies secundarias son normalmente moléculas ligeras del grupo de los cianuros o de las aminas, y presentan carácter radical lo que origina un elevado número de reacciones.

Las especies intermedias NZ pueden evolucionar de dos maneras:

- Transformación en NO por reacción con una especie nitrogenada (OX), principalmente oxígeno molecular.
- Transformación en N<sub>2</sub> por reacción con otra especie nitrogenada, principalmente NO.



La fracción de nitrógeno primario introducido con el combustible que se convierte a NO depende de la relación entre las velocidades de las reacciones anteriores.

La conversión del nitrógeno del combustible a HCN es cuantitativa y muy rápida, y es éste el que inicia realmente el mecanismo en procesos de combustión de llamas ricas.

Las especies intermedias formadas por pirólisis de los compuestos nitrogenados presentes en la estructura del combustible, desaparecen mediante los mecanismos indicados anteriormente.

La velocidad de formación de NO del combustible es mucho mas rápida que la del mecanismo del NO térmico.

Las variables que afectan a este mecanismo son: relación combustible/aire, tiempo de residencia, temperatura y concentración inicial de nitrógeno en el combustible.

El rendimiento disminuye por un aumento en la cantidad inicial de especies nitrogenadas y por una disminución en la concentración de oxígeno, dicho de otro modo, el rendimiento disminuye por un aumento en la riqueza de la combustión.

De forma experimental se ha demostrado que existe una influencia débil de la temperatura en el rendimiento. En general, se puede afirmar que la conversión del nitrógeno del combustible no depende de la temperatura por debajo de 2.500 K. el NO del combustible se forma, en su mayor parte, a temperaturas mas bajas que el NO térmico.

A bajas temperaturas la conversión depende fuertemente de la temperatura, pero en la zona de valores elevados, la concentración se estabiliza.

Para evaluar la influencia de la concentración inicial de nitrógeno en el combustible se utiliza el denominado grado de transformación, definido como la relación másica entre el NO realmente producido y la cantidad teórica máxima que se originaría en el supuesto de conversión total del nitrógeno del combustible. Se produce una mayor transformación para menores contenidos de nitrógeno. La emisión de NO será mayor cuanto más rico en nitrógeno sea el combustible, aun cuando el grado de conversión sea menor en los combustibles con alto contenido en nitrógeno.

---

### 3.2 NORMATIVA LEGAL SOBRE NIVELES DE INMISIÓN DE DIÓXIDOS DE NITRÓGENO

En este capítulo se presenta la legislación aplicable al proyecto referente a las emisiones a la atmósfera.

- Real Decreto 1088/1992, de 11 de septiembre, por el que se establecen nuevas normas sobre la limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de instalaciones de incineración de residuos municipales.

Derogado por el Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos.

Transpone las Directivas 89/369/CEE, de 8 de junio de 1989, sobre prevención de la contaminación atmosférica procedente de nuevas instalaciones incineración de residuos municipales y 89/429/CEE, de 21 de junio de 1989, de reducción de la contaminación atmosférica procedente de instalaciones existentes de incineración de residuos municipales.

Modificado por el Real Decreto 121/1997, de 18 de julio.

- Real Decreto 1217/1997, de 18 de julio, sobre incineración de residuos peligrosos y de modificación del Real Decreto 1088/92, de 11 de septiembre, relativo a las instalaciones de incineración de residuos municipales.

Derogado por el Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos.

- Real Decreto 653/2003, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos.

Los valores límites para los óxidos de nitrógeno fijados por este Decreto son los que se indican en la siguiente tabla:

Monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> ), expresados como dióxido de nitrógeno, para instalaciones existentes de capacidad nominal superior a 6 toneladas por hora o para instalaciones de incineración nuevas.	200 mg/m <sup>3</sup>
Monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO <sub>2</sub> ), expresados como dióxido de nitrógeno, para instalaciones existentes de capacidad nominal no superior a 6 toneladas por hora.	400 mg/m <sup>3</sup>

Para este proyecto el límite de emisión sería 200 mg/m<sup>3</sup>, para el percentil 97 de los valores medios semihorarios, ya que la capacidad de la planta es superior a 6 t/h.

- Directiva 2000/76/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de diciembre de 2000, relativa a la incineración de residuos.

---

### 3.3 SISTEMAS DE ABATIMIENTO

Las emisiones de  $\text{NO}_x$  en plantas de incineración de residuos pueden reducirse mediante la aplicación de medidas secundarias (utilización de reactivos para reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  formado en la combustión), también se mencionan las medidas primarias, aplicables a otras instalaciones de combustión.

Estas medidas primarias no son de aplicación en plantas incineradoras, debido a que la legislación establece las condiciones de operación: temperatura, concentración de oxígeno y tiempo de residencia.

#### 3.3.2 Medidas primarias de reducción de las emisiones de $\text{NO}_x$ a la atmósfera.

Las medidas primarias para la reducción de las emisiones de  $\text{NO}_x$  aplicables a las instalaciones de combustión son las siguientes.

- Disminución del exceso de aire de combustión.

El exceso de aire está relacionado con la cantidad de  $\text{NO}_x$  generado. Limitar el exceso de aire puede contribuir a reducir la formación de  $\text{NO}_x$  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 ( $\text{CO}$ ) 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  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$ .

- Recirculación del gas de combustión.

La recirculación de parte del gas de combustión, normalmente sustituyendo 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  $\text{NO}_x$ . 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  $\text{CO}$ , 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  $\text{NO}_x$  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.

Dichas medidas son utilizadas en el diseño de centrales térmicas u otro tipo de instalación en la que se dé una combustión.

### 3.3.2 Medidas secundarias de reducción de las emisiones de $\text{NO}_x$ a la atmósfera.

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. Para el caso de incineradoras de residuos, como ya se ha mencionado, son de aplicación, únicamente, las medidas secundarias.

De entre las tecnologías disponibles para la reducción secundaria de los  $\text{NO}_x$  destacan:

- La reducción catalítica no selectiva (SNCR), se describe en el siguiente capítulo.
- La reducción catalítica selectiva (SCR):

La SCR es implementada típicamente en unidades de combustión de fuentes estacionarias que requieren de un nivel más alto de reducción de  $\text{NO}_x$  del que puede ser alcanzado mediante la SNCR o los controles de combustión.

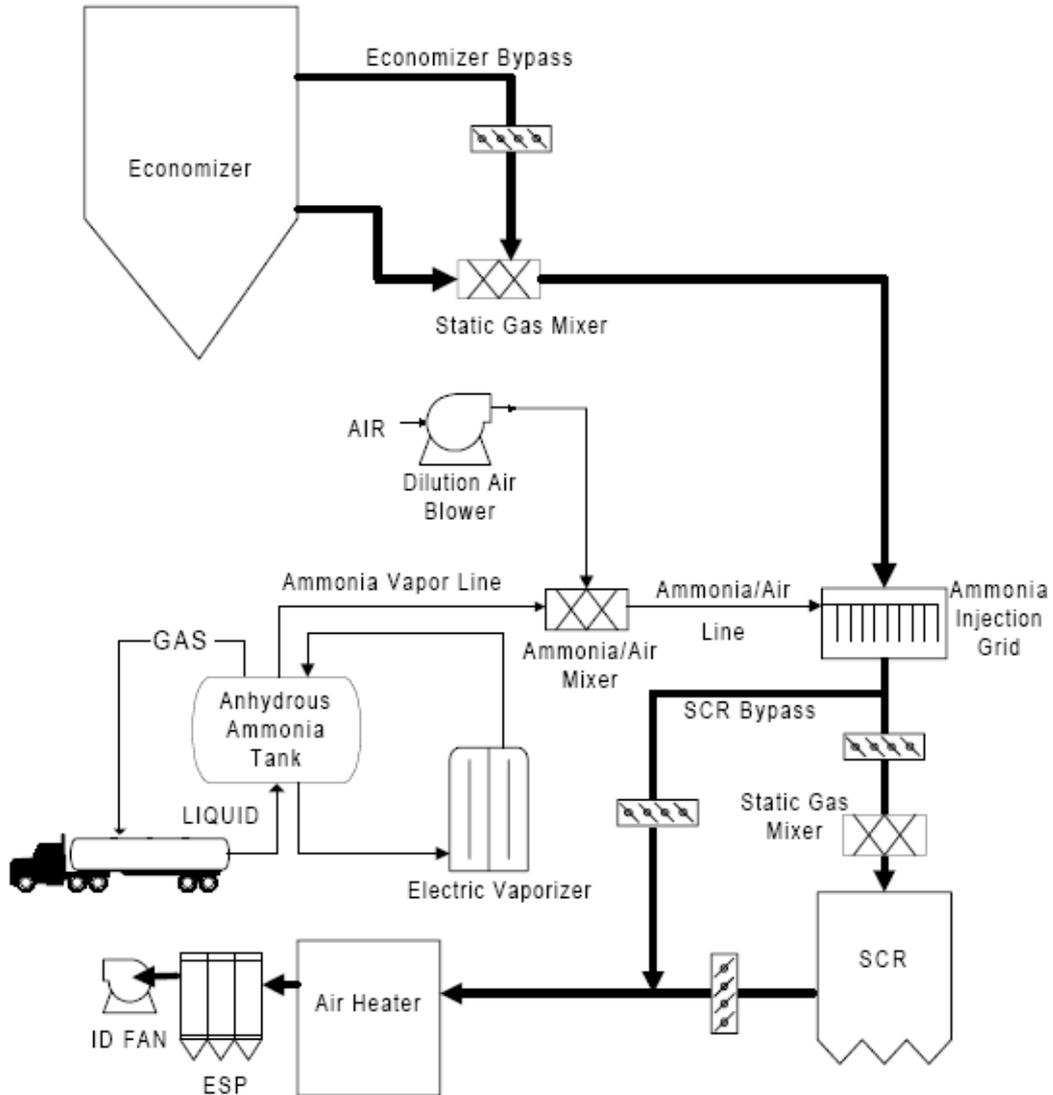
Teóricamente, se pueden diseñar sistemas de SCR para eficiencias de remoción de  $\text{NO}_x$  de hasta el 100 por ciento (%). Los sistemas de SCR accionados por carbón, por aceite o por gas natural con frecuencia se diseñan para lograr objetivos de control por encima del 90 %. Sin embargo, no siempre es práctico mantener esta eficiencia desde el punto de vista del costo. En la práctica, los sistemas de SCR operan a eficiencias en el rango del 70 al 90 %.

#### Descripción del proceso:

Al igual que el sistema SNCR, el proceso de SCR se basa en la reducción química de la molécula de  $\text{NO}_x$ . La diferencia principal entre la SNCR y la SCR es que la SCR emplea un catalizador basado en metales con sitios activados para incrementar la velocidad de la reacción de reducción. Un agente reductor (reactivo) basado en el nitrógeno tal como el amoníaco o la urea, es inyectado dentro del gas de poscombustión. El reactivo reacciona selectivamente con el gas de combustión  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrógeno) dentro de un rango específico de temperatura y en la presencia del catalizador y oxígeno para reducir al  $\text{NO}_x$  en nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ) y vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

El uso de un catalizador resulta en dos ventajas primarias de los procesos de SCR sobre los de SNCR. La ventaja principal es la mayor eficiencia de reducción de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, la disminución en la temperatura de reacción y el aumento en la eficiencia se encuentra acompañada por un aumento significativo en los costos de capital y de operación. El aumento en el costo es debido principalmente a los grandes volúmenes de catalizador requeridos para la reacción de reducción.

La figura 3.1 muestra un esquema simplificado de flujo del proceso para la SCR. El reactivo es inyectado dentro del gas de combustión corriente abajo de la unidad de combustión y del economizador a través de una rejilla montada en el sistema de conductos. El reactivo se diluye por lo general con aire comprimido o vapor para ayudar a la inyección. El reactivo se mezcla con el gas de combustión y ambos componentes entran en una cámara de reacción que contiene al catalizador. A medida que el gas de combustión caliente y el reactivo se difunden a través del catalizador y se ponen en contacto con los sitios catalizadores activados, el  $\text{NO}_x$  en el gas de combustión se reduce químicamente. El calor del gas de combustión proporciona la energía para la reacción. El nitrógeno, el vapor de agua, y cualquier otro constituyente a continuación fluyen fuera del reactor de SCR.



Existen varios puntos aguas abajo de la unidad de combustión en los que se puede instalar el sistema de SCR. La temperatura y los constituyentes del gas de combustión varían con la localización de la cámara reactiva de SCR. Los reactores de SCR localizados corriente arriba del dispositivo para el control de particulados y el calentador de aire poseen temperaturas más altas y mayores niveles de materia particulada. Un reactor de SCR localizado corriente abajo del calentón de aire, de los dispositivos para el control de particulados y del sistema de desulfuración del gas de combustión están esencialmente libre de polvo y de azufre pero su temperatura es, por lo general, por debajo del rango aceptable. En este caso, se pudiera requerir el recalentamiento del gas de

combustión lo que aumentaría los costos operacionales de la SCR de manera significativa.

### Química de la reacción

El agente reductor empleado por la mayoría de los sistemas de *SCR* es el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en fase gaseosa puesto que penetra en los poros de catalizador más prontamente que la urea acuosa. El amoníaco, ya sea en forma anhídrido o acuosa, es vaporizado antes de la inyección mediante un vaporizador. Dentro del rango apropiado de temperatura, el amoníaco en fase gaseosa se descompone enseguida en radicales libres incluyendo  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_2$ . Después de una serie de reacciones, los radicales del amoníaco entran en contacto con el  $\text{NO}_x$  y lo reducen a  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La representación global de estas reacciones se presenta a continuación. Nótese que el  $\text{NO}_x$  es representado como óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) puesto que esta es la forma predominante del  $\text{NO}_x$  dentro de la caldera. La ecuación para la reacción del amoníaco es representada por:



La ecuación indica que se requiere 1 mol de  $\text{NH}_3$  para reducir un mol de  $\text{NO}_x$ . El catalizador disminuye la energía de activación requerida para la reacción de reducción e incrementa la velocidad de reacción. En la reacción catalítica, los sitios activados sobre el catalizador adsorben rápidamente el amoníaco y el óxido nítrico en fase gaseosa para formar un complejo activado. La reacción catalítica ocurre resultando en la formación de nitrógeno y agua, los que son desorbidos enseguida hacia el gas de escape. El sitio en el cual ocurre la reacción es reactivado enseguida mediante la oxidación.

La temperatura alta del gas de combustión convierte al amoníaco en radicales libres y proporciona la energía de activación para la reacción. La reacción también requiere de oxígeno en exceso, típicamente del 2 al 4 %, para

lograr completarse. La reducción de los  $\text{NO}_x$  con amoníaco es exotérmica, resultando en la liberación de calor. Sin embargo, debido a que la concentración de  $\text{NO}_x$  en el gas de combustión a la entrada de la SCR es típicamente de 0.02 a 0.01 % por volumen, la cantidad de calor liberada es correspondientemente pequeña. El equilibrio termodinámico no es un factor limitante en la reducción de  $\text{NO}_x$  si el gas de combustión se encuentra dentro del rango de temperatura requerido.

Las variables que afectan al proceso son:

- Rango de temperatura de reacción
- Tiempo de residencia disponible en el rango óptimo de temperatura
- Grado de mezclado entre el reactivo inyectado y los gases de combustión
- Razón molar de reactivo inyectado a  $\text{NO}_x$  no controlado
- Nivel no controlado de concentración de  $\text{NO}_x$
- Escabullimiento de amoníaco

Son las mismas variables que afectan a la SNCR y se comentan en el capítulo siguiente.

### Reactivo

El sistema SCR puede utilizar amoníaco ya sea acuoso o anhidro para la reacción de reducción. El amoníaco anhidro es cerca del 100% de amoníaco puro. Es un gas a temperatura atmosférica normal, y por lo tanto debe ser transportado y almacenado bajo presión. El amoníaco anhidro con frecuencia requiere permisos especiales para su transportación y almacenamiento.

Las aplicaciones de SCR que usan amoníaco acuoso por lo general lo transportan y lo almacenan a una concentración de 29.4% de amoníaco en agua, aunque algunas aplicaciones recientes utilizan una solución al 19%. El uso del amoníaco acuoso reduce los problemas de transporte y

almacenamiento. Además, ciertas localidades pueden no requerir permisos para concentraciones por debajo del 28%. Sin embargo, el amoníaco acuoso requiere mayor capacidad de almacenaje que el amoníaco anhidro. Mientras que la solución al 29.4% posee una presión de vapor sustancial a temperaturas del aire normales, por lo general se requiere un vaporizador para proporcionar suficiente vapor de amoníaco al sistema de SCR.

### Catalizador

Los catalizadores de SCR están compuestos de metales activos o cerámicas con una estructura altamente porosa. Dentro de los poros del catalizador se encuentran sitios activos. Estos sitios tienen un grupo ácido en el extremo de la estructura del compuesto en donde ocurre la reacción de reducción. Tal como se expresó previamente, después de que ocurre la reacción de reducción, el sitio se reactiva mediante la rehidratación o la oxidación. Al paso del tiempo, sin embargo, la actividad del catalizador disminuye, requiriendo el reemplazamiento del catalizador. Los diseños y las formulaciones del catalizador por lo general son propietarios. Ambos el material y la configuración del catalizador determinan las propiedades del catalizador.