TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN DE GASES

Univ. Nancy Rodríguez
M. Sc. Ing. Carlos Velasco Hurtado

Carrera de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales
Universidad Técnica de Oruro

RESUMEN

La elección de un sistema de depuración de gases y partículas adecuado para cada industria es uno de los problemas más importantes de la ingeniería ambiental, ya que es necesario combinar aspectos técnicos con limitaciones económicas y legales.

Los procesos de desulfuración de gases de chimenea (Flue Gas Desulfurization, FGD) para remover SO_2, generalmente se basan en su absorción esencialmente irreversible mediante soluciones alcalinas de cal, piedra caliza, etc., o reversible mediante soluciones de citrato de sodio, óxido de magnesio, etc.

El trabajo presenta una revisión de las diferentes tecnologías de limpieza de gases. El método húmedo caliza/CaO es el más extendido para grandes instalaciones de combustión, debido a los altos grados de desulfuración alcanzados, a la abundancia de la materia prima en el mercado y a la posible utilización del subproducto obtenido. Esto se debe a que es un método sencillo de manejar, efectivo, confiable y barato.

1. INTRODUCCIÓN

La producción de numerosos bienes de consumo está generando, desde hacia varias décadas, una serie de contaminantes gaseosos que se acumulan en la atmósfera, interaccionando posteriormente con el medio y provocando indeseables alteraciones en el ecosistema. En el caso concreto del azufre, se lanzan anualmente aproximadamente 100 millones de toneladas procedentes, casi en su totalidad, de la combustión del carbón. Durante la combustión, prácticamente todo el azufre se oxida a SO_2, mientras que sólo un 1-2% se elimina como SO_3.

El carbón, así como otros combustibles minerales, son los responsables de verter a la atmósfera el óxido de azufre y el efecto del SO_2 sobre el ecosistema abarca problemas en vías respiratorias y gastrointestinales, mutaciones en microorganismos, etc., en el mundo animal, como la necrosis en plantas. El efecto más visible e inmediato se observa sobre áreas urbanas y forestales con niveles de polución altos, como consecuencia de la llamada lluvia ácida, que puede precipitar a grandes distancias del foco fijo de emisión de SO_2

Las diferentes fundiciones ubicadas en nuestro medio, durante el tratamiento metalúrgico de sus materias primas son las principales productoras de SO_2, lo cual constituye una fuente de impacto ambiental negativo para la región, se debe considerar la implementación de un sistema de lavado de gases.

La implantación en el país de la Ley de Medio Ambiente y su reglamentación sobre la contaminación atmosférica, obliga a las empresas a cumplir normas sobre emisiones y la utilización de tecnología para la limpieza de gases a fin de mantenerse dentro de los márgenes ambientales que contempla esta ley.

La tecnología disponible para la desulfuración de gases de procesos metalúrgicos tiene su origen en la limpieza de SO_2 de gases de combustión de las plantas termoeléctricas. La tecnología dominante en la desulfuración de gases (FGD) está basada en la adsorción de SO_2 en una pulpa de caliza. En los Estados Unidos, 68.9% de las plantas generadoras de electricidad usan procesos húmedos con caliza para la limpieza de sus gases y en el resto del mundo 93.2% de las plantas generadoras limpian el gas en base de caliza, generalmente por procesos húmedos [2].

2. REGULACIONES

La Ley 1333 de 27 de abril de 1992, conocida como Ley de Medio Ambiente, tiene por objeto la protección y la conservación del medio ambiente y los recursos naturales. El Reglamento en Materia de Contaminación Atmosférica, ha tomado como límites permisibles de concentración de SO_2

en el aire, los valores recomendados por la National Ambient Air Quality Estándar (NAAQS) de USA.

En Estados Unidos, la Occupational Safety and Heath Administration (OSHA), y la American Conference of Governamental Industrial Hygienists (AGGIH), regulan las exposiciones industriales a los contaminantes. Esas instituciones han determinado las concentraciones permitidas de exposición en el trabajo para algunos de los contaminantes (así como muchos otros a los que el público no está expuesto)[4]. Estos valores son tomados como referencia en nuestro país.

Con base en la tabla 1, se ve que, en general las concentraciones industriales permitidas son mucho más altas que las concentraciones permitidas para el aire ambiente. Esta diferencia refleja dos hechos: el público en general está expuesto al aire ambiente 168 horas a la semana, pero sólo están en el trabajo 40 horas por semana, y la población trabajadora no incluye a los miembros más susceptibles de la población (infantes, asmáticos y los ancianos).

TABLA 1. Comparación de normas de calidad del aire y normas de exposición industrial para el SO_2.

Concentraciones permitidas en el ambiente. (Ley 1333 y NAAQS)	Periodo y caracterización estadística	Concentraciones industriales permitidas, (AGGIH)	Periodo y caracterización estadística
80 $\mu g/m^3$, (0.03 ppm)	Media aritmética anual	2 ppm	Promedio en 8 horas
365 $\mu g/m^3$, (0.14 ppm)	Media en 24 horas	5 ppm	Pico en 15 minutos

Los límites permisibles de emisión que fija la ley boliviana para fuentes fijas, se muestran en las siguientes tablas [9]:

TABLA 2. Limites permisibles de SO_x para fuentes fijas, según el anexo 4, del Reglamento en Materia de Contaminación Atmosférica.

Combustible	Proceso	Concentración
Gas natural	Termoeléctricas Industrias Calentadores domésticos	9.6 kg/10 m^3
Diesel	Hornos o calderas Calentadores domésticos	17(S)*, kg/m^3
	Fundición de estaño nueva Fundición de estaño existente.	42 kg/tn de concentrado 52.2 kg/tn de concentrado.

3. TECNOLOGÍAS DE DESULFURIZACIÓN

El interés por lograr una armonía entre las plantas termoeléctricas, metalúrgicas y el medio ambiente, ha derivado en el desarrollo de numerosas tecnologías para el control de las principales emisiones de contaminantes atmosféricos, entre ellos el SO_x.

Los óxidos de azufre son un grupo de contaminantes gaseosos formados por el bióxido de azufre (SO_2) y el trióxido de azufre (SO_3), que se forman en el proceso de combustión de combustibles fósiles que contienen compuestos sulfurados, como el sulfuro de hidrógeno, tiofeno, mercaptanos, entre otros; o por la oxidación de sulfuros en los procesos metalúrgicos. Los SO_x también son emitidos en las emanaciones gaseosas volcánicas.

En los sistemas de combustión, los óxidos de azufre se forman a partir de las siguientes reacciones químicas:

$$S \text{ (azufre en el combustible)} + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \leftrightarrow SO_3$$

Debido al largo periodo de vida de los óxidos de azufre en la atmósfera (del orden de varias horas o días), estos se transforman en aerosoles en presencia de radicales hidroxilo o peróxidos, cuyos efectos a la salud están relacionados con la irritación de las vías respiratorias, la reducción de visibilidad en las grandes ciudades o con la corrosión de materiales expuestos en la intemperie. En presencia de grandes cantidades de agua en la atmósfera (humedad relativa del 90%), los SO_x forman ácido sulfúrico que posteriormente precipitan en mantos acuíferos y suelos, alterando su acidez, este es el proceso de formación de lluvia ácida[2].

De manera general y dependiendo del punto de aplicación en el proceso de combustión de combustibles fósiles, como se aprecia en la figura 1, las tecnologías de desulfuración pueden agruparse en tres familias[2],[3]:

- Antes de la combustión (precombustión)
- Durante la combustión
- Después de la combustión (postcombustión)

Las **tecnologías de desulfuración de precombustión** se refieren al tratamiento químico del combustible antes de ser inyectado a la caldera u horno, siendo la más popular la denominada tecnología de hidrotramiento (HDT) o hidrodesulfuración (HDS), que consiste en someter al combustible líquido con hidrógeno a cierta presión y temperatura (~150-160 psi y 300-400 °C), en presencia de un catalizador sólido bimetálico basado en un sulfuro de níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno o volframio-molibdeno, de manera que los compuestos orgánicos sulfurados contenidos en dicho combustible son transformados a sulfuro de hidrógeno (H_2S), que es eliminado del proceso para su posterior purificación y comercialización.

La desventaja de la tecnología HDS es el límite de eliminación de azufre del combustible, siendo este umbral de alrededor del 95%, aunado a los altos consumos de hidrógeno durante el proceso. Algunas marcas comerciales son Chevron, Unocal, Shell, Exxon Research, Mobil Oil, Kellogg ABB Lummus, entre otras.[2]

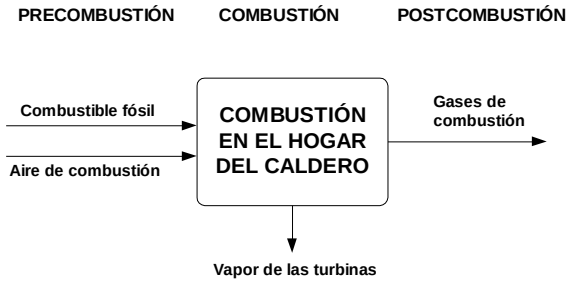

Figura 1. Esquema de la combustión de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica.

Las **tecnologías de desulfuración que se aplican durante la combustión**, están basadas en la inyección de compuestos químicos absorbentes en el interior de la flama y participan en el proceso de combustión. Dichos compuestos están constituidos principalmente por soluciones acuosas alcalinas de cal-caliza, de manera que el dióxido de azufre formado en la zona de oxidación de la flama se neutraliza y es absorbido por esta solución con la subsiguiente formación de sulfatos.

La desventaja principal de estas tecnologías es la disminución de la temperatura de la flama, ocasionando un incremento de partículas no quemadas en los gases de combustión, además de la formación de depósitos de sulfato de calcio (sarro) en las tuberías de transporte de los gases de combustión.

Las **tecnologías de desulfuración de postcombustión**, conocidas también como tecnologías de desulfuración de gases de combustión o FGD (Flue Gas Desulfurization), constituyen el grupo más numeroso de las dos anteriores, como se muestra en la figura 2, en donde además se incluyen algunos nombres de las tecnologías comerciales más conocidas o actuales[2].

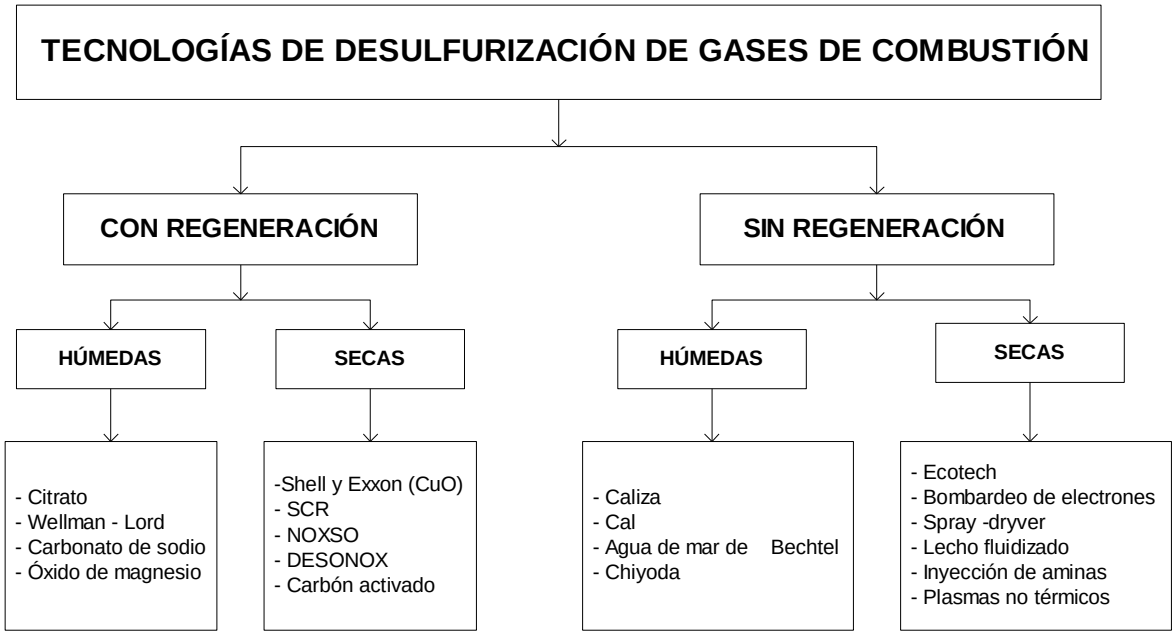

Figura 2. Clasificación de las tecnologías de postcombustión

De acuerdo con la figura 2, las tecnologías de desulfuración de postcombustión con regeneración, se refieren a que el material absorbente de SOx puede ser recuperado al final del proceso, y puede llevarse a cabo en un medio acuoso (húmedo) o seco. Cuando no ocurre la regeneración, el material absorbente se combina químicamente con los SOx, obteniendo subproductos que normalmente son comerciables.

A pesar de que existen un gran número de marcas comerciales y patentes dentro de este grupo de tecnologías, las condiciones para su implementación son muy variadas y condicionada a ciertos factores físicos, como el espacio disponible y la disponibilidad de los materiales absorbentes, entre otros [3].

En la figura 3, se muestra una comparación de los costos de capital para la implementación de algunas de las tecnologías de desulfuración comerciales antes mencionadas y, como puede verse en esta figura, las tecnologías secas de postcombustión son más costosas que las húmedas; sin embargo, las primeras son más efectivas en la eliminación del SO_2 de los gases de combustión, alcanzando conversiones de hasta el 99.99% [2].

Comparando el costo de capital de la tecnología HDS con los costos de las demás tecnologías FGD, se puede observar que es relativamente económica, pero su costo de operación es relativamente alto en la actualidad, por el uso de hidrógeno durante el proceso [6].

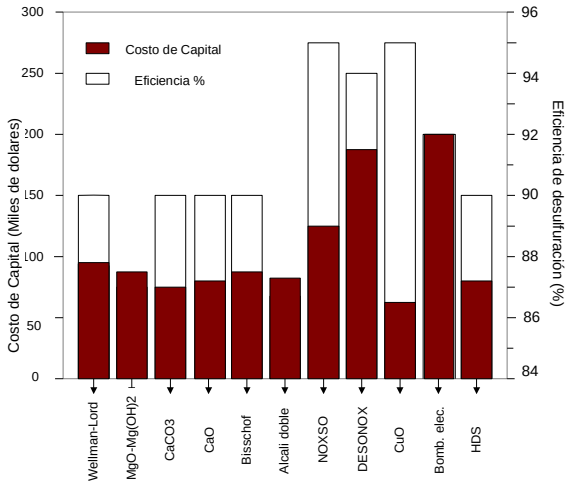

Figura 3. Costos de capital de las tecnologías más importantes

3.1 PROCESOS HÚMEDOS

El método húmedo es el más ampliamente utilizado de todas las tecnologías de desulfuración de gases de combustión, con el uso de un absorbente accesible y no muy caro. Los subproductos de la desulfuración de gases se producen por la reacción del absorbente con el gas procedente de la combustión.

Históricamente, la mayoría de estos residuos eran almacenados en escombreras o balsas, pero en los últimos años se han estudiado posibles aplicaciones que, además de reducir los problemas medioambientales que suponía la deposición, reducen los costes de operación y mantenimiento de las plantas de desulfuración, al poder utilizarse este yeso como sustituto del yeso natural, como ocurre en numerosos países.

La mayor parte de los sistemas comerciales tienen problemas con la formación de sólidos en el interior del depurador y dentro del eliminador de niebla. Se han dado los pasos para evitar las incrustaciones en el sistema de recolección, muchos de los cuales sencillamente son el monitoreo del proceso.

3.1.1 PROCESOS DE DESULFURIZACIÓN MEDIANTE LA ABSORCIÓN DE SO_2 CON REGENERACIÓN DEL ABSORBENTE

En este grupo de procesos de absorción de SO2 se utilizan absorbentes más eficientes y menos problemáticos sin consideración del precio unitario del absorbente, que son recuperados y reciclados.

La ventaja mayor de estos procesos consiste en que se evitan los problemas asociados con la utilización de absorbentes en base de calcio (cal/ piedra caliza); es decir, las obstrucciones del equipo, pero la gran desventaja es que se necesitan inversiones más grandes, particularmente para los procesos en los que la regeneración de reactivo se efectúa mediante la reducción a azufre elemental.

3.1.1.1 DESULFURACIÓN CON ÁCIDO CÍTRICO/CITRATO DE LA USBM

Este proceso se denomina también el proceso Claus Húmedo, porque la generación del azufre elemental a partir de SO_2 se efectúa de la misma manera que el proceso Claus; es decir, por medio de la reacción en una solución acuosa:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S\downarrow + 2\,H_2O$$

La mayor desventaja del proceso es que se necesitan dos moles de H_2S para mol de SO_2. El H_2S debe ser producido con gas natural a partir del azufre elemental, lo que significa que dos tercios del azufre elemental producido tienen que ser recirculados.

Las reacciones que gobiernan el proceso son:

1. Absorción en solución buffer de ácido cítrico / citrato

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_{3(l)}$$

2. Formación del azufre elemental

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S°\downarrow + 3\,H_2O$$

3. Generación del H_2S

$$CH_{4(g)} + 4\,S° + 2\,H2O_{(g)} = CO_{2(g)} + 4H_2S_{(g)}$$

4. Reacción global

$$SO_{2(g)} + 0.5\,CH_4 = S° + 0.5\,CO_{2(g)} + H_2O$$

La absorción de SO_2 en una solución de ácido cítrico/citrato, corresponde a una disolución física sin reacción de acuerdo a su solubilidad. El gas H_2S es contactado con la solución de la torre de absorción en un reactor separado. La suspensión de azufre elemental pasa a una etapa de separación sólido/líquido para la regeneración de la solución absorbente. El azufre elemental fino es licuado y transformado en forma comerciable. Dos tercios del azufre producido son recirculados al proceso para la generación de H_2S [7].

3.1.1.2 PROCESO DE DESULFURACIÓN WELLMAN-LORD

El proceso Wellman-Lord es el proceso FGD regenerable más común en operación actual. Este proceso consiste en cinco etapas básicas. Primero. el gas de la combustión va a un sistema de tratamiento previo al gas de la combustión, que usualmente es un depurador previo de venturi con un medio acuoso. En esta etapa se remueven partículas residuales, ácido clorhídrico y SO_3, el cual puede interferir. La primera etapa también enfría y humedece la corriente del escape, lo cual mejora la eficiencia de la depuración.

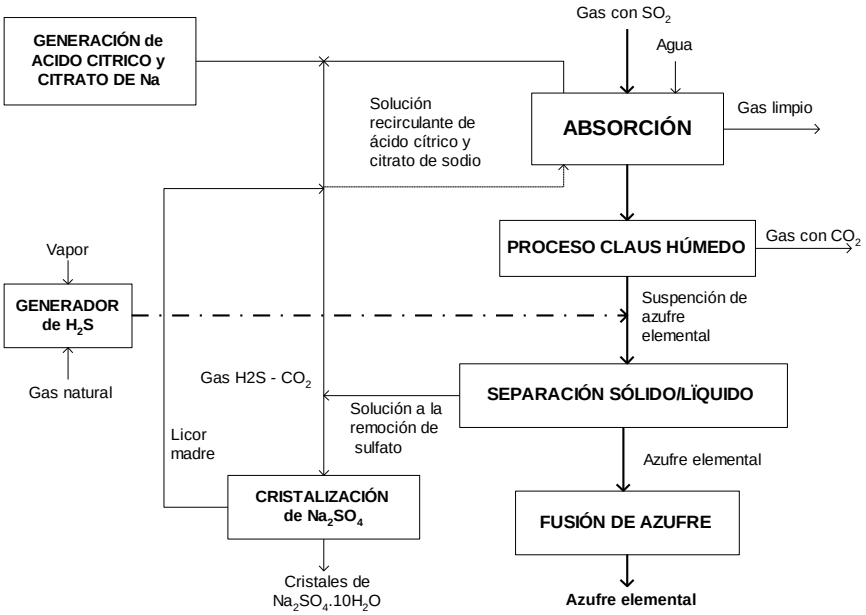

Figura 4. Proceso citrato

La segunda etapa es la principal de depuración de SO_2. Usualmente, esta etapa consiste de un arreglo de la torre de aspersión que utiliza sulfito de sodio como un medio depurador y forma bisulfito de sodio:

$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O \leftrightarrow 2NaHSO_3$$

Algo de sulfito es oxidado dentro del depurador a sulfato, el cual reacciona con SO_3 del gas de la combustión para formar sulfato acuoso de acuerdo con las reacciones siguientes:

$$Na_2SO_3 + ½O_2 \rightarrow Na_2SO_4$$

$$2Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2NaHSO_3$$

El sulfato de sodio se remueve por que estorba la reducción posterior de SO_2 en la corriente del escape. La corriente del fondo del proceso de Wellman-Lord es rica en bisulfito. Para remover este, la purga del depurador se envía a un cristalizador enfriador, en donde se forman cristales de sulfito de sodio menos soluble.

El cristalizador se debe operar por debajo de 100 °C para evitar una desproporción excesiva de bisulfito a sulfato y tiosulfato. La lechada restante se centrífuga entonces y los sólidos que resultan son secados al aire y se desechan. El centrifugado se regresa al depurador[1].

El resto de la corriente del fondo del depurador se envía a un cristalizador evaporador calentado en donde el SO_2 es removido y se forman cristales de sulfito de sodio de acuerdo con la reacción:

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$$

El vapor de agua se condensa y regresa al proceso. El sulfito de sodio regenerable regresa al proceso. El componente restante es SO_2 concentrado, el cual puede reducirse después a azufre elemental u oxidado para producir ácido sulfúrico. Debido a que una parte del sodio es removido en la purga de sulfato de sodio, se añaden cenizas de sosa (Na_2CO_3) al proceso para proporcionar sodio de reemplazo.

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$

La velocidad de reemplazo de material para este proceso es 1 mol de sodio cada 42 moles removidos.

3.1.1.3 PROCESO DE DESULFURACIÓN CON CARBONATO DE SODIO

Las características del proceso son muy similares a aquellas del proceso de desulfurización usando amoniaco. El producto de desulfurización consiste en una solución de sulfato de sodio, que no tiene posibilidad de valorización. En regiones con poca precipitación sería posible descartar la solución como efluente en una laguna.

Los costos encontrados para el absorbente Na_2CO_3 excluyen la utilización de este proceso en general. El uso de carbonato de sodio como absorbente se practica en el proceso álcali doble. Este proceso muy importe fue introducido para reemplazar el proceso de desulfurización con cal o piedra caliza, sin encontrar los problemas técnicos, debido a la obstrucción del equipo y los costos elevados por el uso de un absorbente caro (Na_2CO_3). El paso del lavado se realiza con una solución de carbonato o bicarbonato de sodio en presencia de una concentración muy baja de calcio. La solubilidad de las sales de sodio es mucho mayor que la de las sales de calcio; por tanto, todas las sales se encuentran en solución y el líquido prácticamente no contiene sólidos.

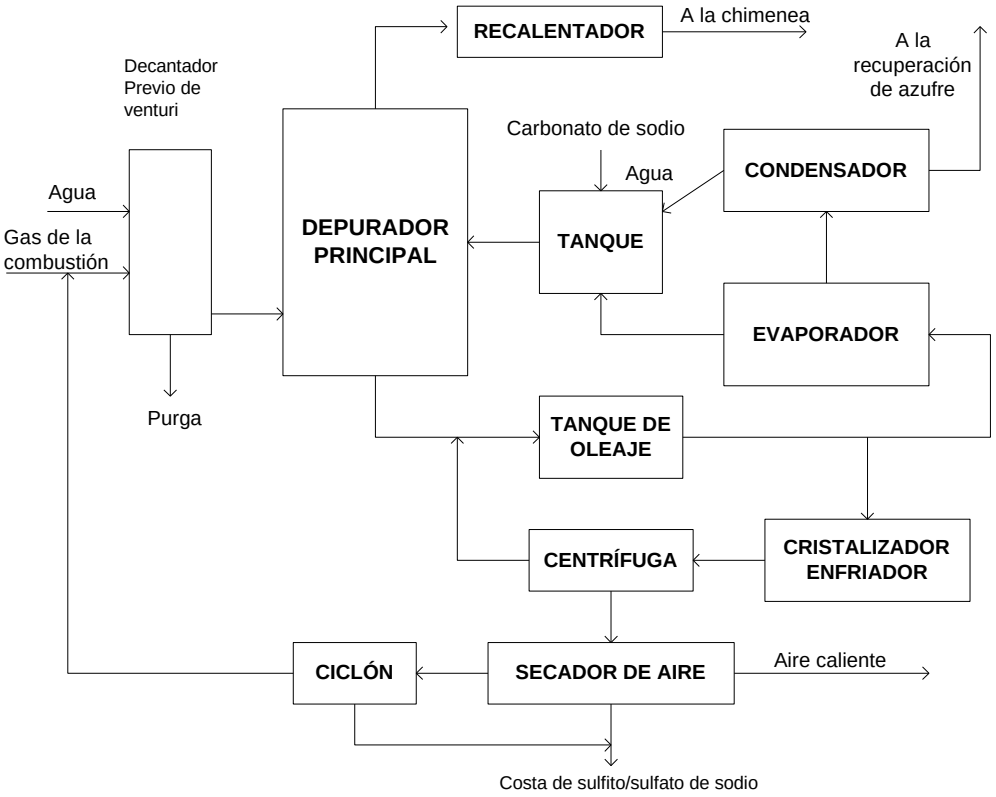

Figura 5. Proceso Wellman-Lord

El licor actual del depurador es un agente alcalino, usualmente sulfito de sodio, que absorbe el SO_2. Entonces se regenera este licor mezclándolo con una lechada de cal, que se combina con el SO_2 para formar un sólido que se asienta en un cristalizador[4].

La reacción principal en el lavador es:

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2$$

La reacción global es:

$$Na_2SO_3 + CaCO_3 + 0.5O_2 \rightarrow CaSO_4 + Na_2CO_3$$

Si en el depurador se oxida menos del 15 al 20% del SO_2, se precipita el $CaSO_4$ con el $CaSO_3$. De otro modo se debe remover el sulfato como $NaSO_4$ sólido. Los sólidos de $CaSO_x$ se separan por clarificación seguida de filtración o de centrifugación. La costra de filtro se lava con agua de reemplazo para recuperar algo del sodio a fin de reducir la necesidad de reemplazar Na_2CO_3.

El sistema de álcali dual es más eficiente que la lechada de cal y más confiable con menor pérdida de tiempo para el mantenimiento periódico. Sin embargo, la separación del líquido/sólido es un procedimiento más complejo y se debe utilizar cal, no piedra caliza, de costo elevado, para lograr resultados favorables [1].

3.1.1.4 PROCESO DE DESULFURACIÓN CON ÓXIDO DE MAGNESIO

El proceso de óxido de magnesio (figura 7), es muy similar al proceso de agua de mar de Bechtel en la fase de absorción. El proceso de óxido de magnesio; sin embargo, emplea un medio depurador de $Mg(OH)_2$, el cual produce $MgSO_3$ y $MgSO_4$ sólidos. Estos se centrifugan para separar los cristales.

La costra centrifugada se envía a un secador en donde se calcina en presencia de coque o algún otro agente reductor para generar SO_2 y MgO. El $MgSO_3$ se envía a una planta de producción de H_2SO_4, en donde es convertido a MgO y SO_2 por calentamiento directo a la flama en un calcinador rotatorio o de lecho fluidizado a una temperatura de 1.500 a 2.000 °F. Los sólidos de MgO son regresados al depurador, donde se regeneran.

$$MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2$$
$$MgSO_4 + \tfrac{1}{2}\,C \rightarrow MgO + SO_2 + \tfrac{1}{2}\,CO_2$$
$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$

La principal desventaja que se ha encontrado en este tipo de sistema es la dificultad para coordinar los esfuerzos del sistema de control con la operación de la instalación de regeneración. Por otro lado, el proceso es bastante efectivo y económicamente atractivo. La mayor parte de las unidades utilizan en la actualidad un secador de aspersión como un absorbedor [1].

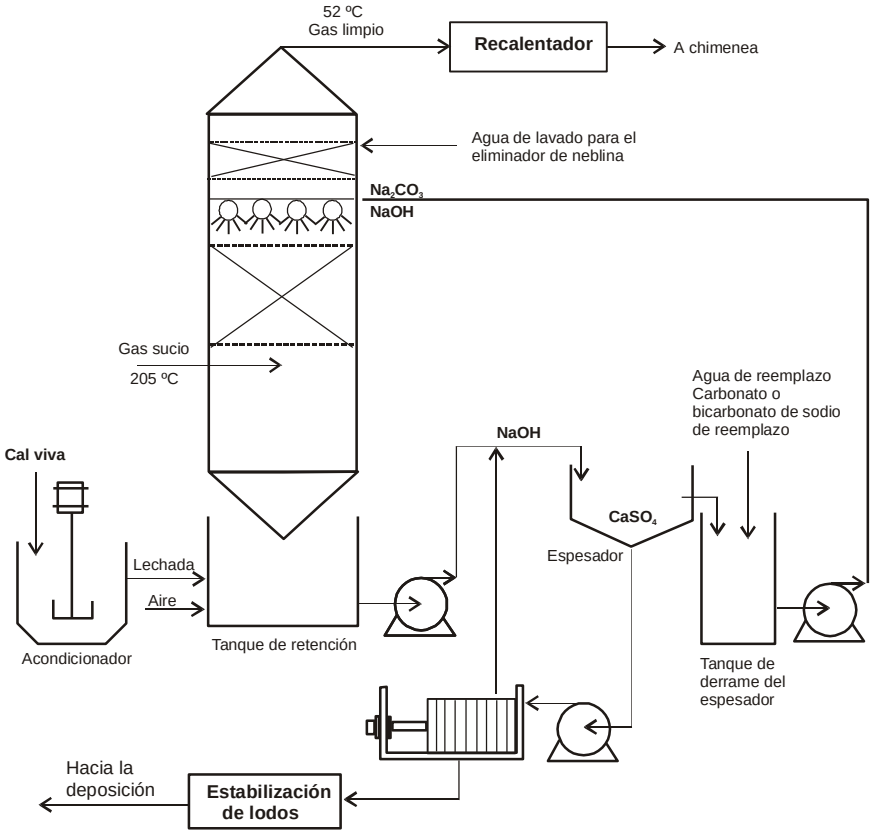

Figura 6. Proceso álcali doble

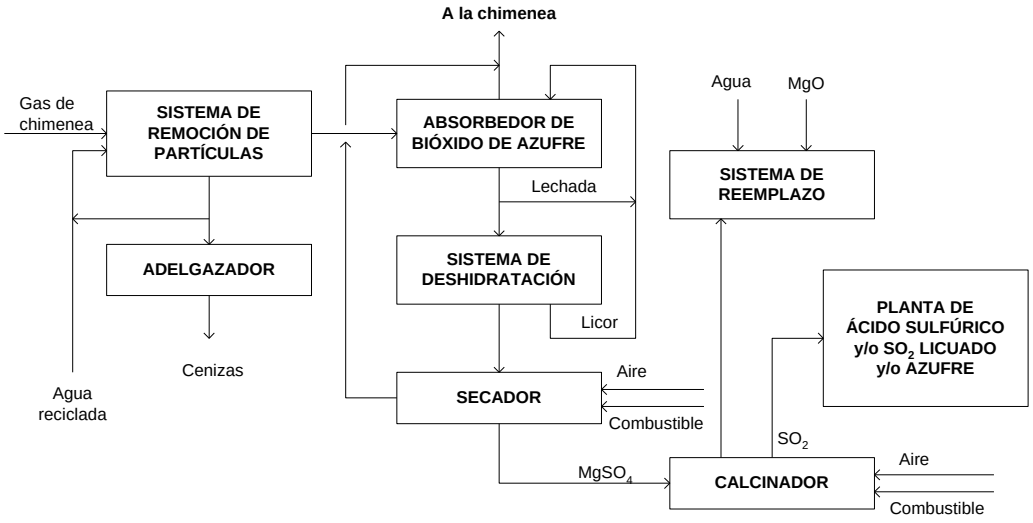

Figura 7. Proceso de óxido de magnesio

3.1.2 PROCESOS DE DESULFURIZACIÓN MEDIANTE LA ABSORCIÓN DE SO_2 SIN REGENERACIÓN DEL ABSORBENTE

Generalmente, el objetivo de los procesos de este grupo, es de obtener los productos de desulfurización en forma de sulfatos del absorbente correspondiente, porque solamente los sulfatos representan productos estables y eventualmente comerciables; por eso, se necesita una etapa de oxidación del sulfito absorbido.

La etapa de oxidación puede efectuarse durante la etapa de absorción o detrás de esta etapa. Sin etapa de oxidación, el producto de desulfurización consiste en sulfitos, que son menos estables y que deben ser depositados.

De todos modos, con los procesos de desulfurización mediante la absorción de SO_2 sin regeneración del absorbente, si no existe la posibilidad de recuperación/valorización del producto de desulfurización, se necesita depositar este producto en forma de un residuo en un dique de colas.

3.1.2.1 PROCESO HÚMEDO CON PIEDRA CALIZA PARA LA ABSORCIÓN DEL SO_2

El método húmedo caliza es el más extendido para grandes instalaciones de combustión debido a los altos grados de desulfuración alcanzados, a la abundancia de caliza en el mercado y a la posible utilización del subproducto obtenido. La principal dificultad es encontrar una caliza con las características adecuadas y cercanas a la central para abaratar costos.

En este proceso, en la torre lavadora el SO_2 se disuelve en la pasta aguada y reacciona con la piedra caliza (y con otras sales de calcio, disueltas o suspendidas), con lo que se produce CO_2, el cual entra a la corriente de gas y $CaSO_3$ sólido.

Este último se oxida casi por completo hasta $CaSO_4$, parcialmente por el exceso de oxígeno en los gases de combustión que entran a la torre, parte en el tanque de retención del efluente, o en el espesador, o en el recipiente adicional de oxidación, rociado con aire[1].

Las reacciones químicas principales del proceso son [7]:

1. Dilución de caliza
   $CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$
2. Absorción de SO_2
   pH<5: $Ca(HCO_3)_2 + 2\ SO_2 = Ca(HSO_3)_2 + 2\ CO_2$

   pH>5: $Ca(HCO_3)_2 + SO_2 = CaSO_3.0.5H_2O\downarrow + 2\ CO_2 + 0.5\ H_2O$
3. Oxidación
   pH<5: $Ca(HSO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2 + O_2 = 2CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$
4. Formación de yeso
   pH<5: $CaSO_4 + 2\ H_2O = CaSO_4.2H_2O\downarrow$

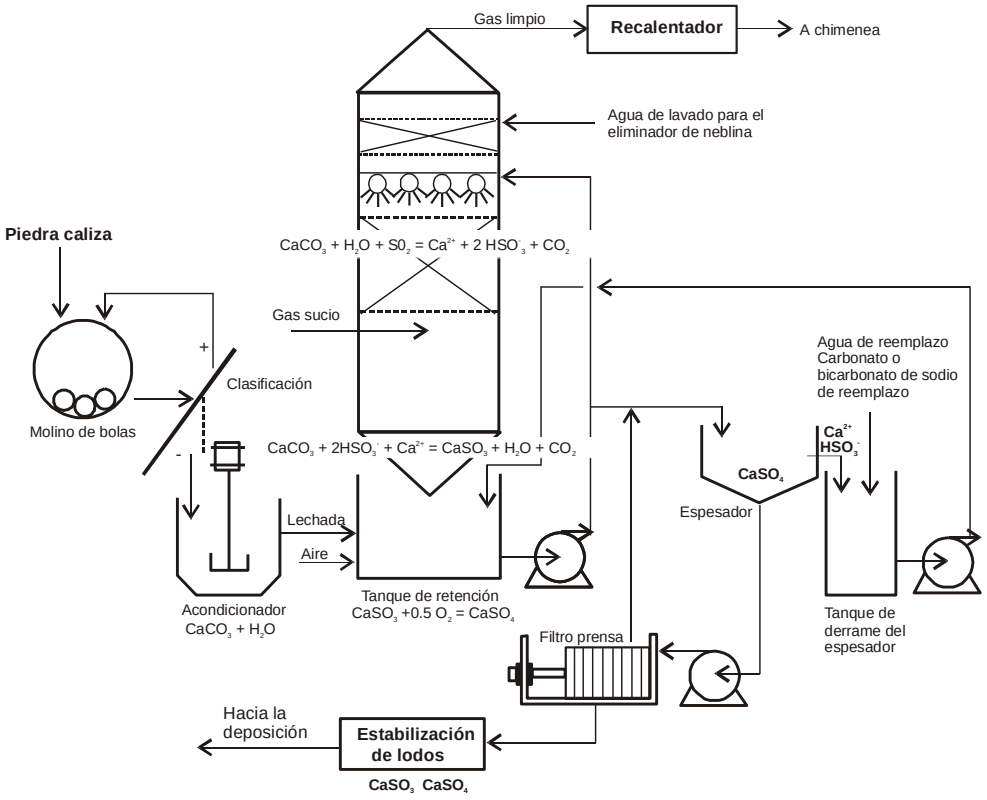

Figura 8. Proceso húmedo con piedra caliza

3.1.2.2 PROCESO HÚMEDO CON CAL PARA LA ABSORCIÓN DEL SO_2

La cal hidratada es una alternativa en los procesos de desulfurización en húmedo, su uso es semejante al de la piedra caliza. Normalmente se añade CaO al tanque de retención donde se hidrata para formar hidróxido de calcio, que es químicamente más reactivo que la piedra caliza, lo que constituye su principal ventaja.

La reactividad superior de la cal hace que sea más eficiente la remoción de SO_2, pero la cal es más cara que la piedra caliza. La cal contiene menos impurezas que la piedra caliza y se disuelve en una mejor lechada[1].

La mezcla acuosa resultante de la absorción, formada por sulfito de calcio, es continuamente removida y procesada. En la mayoría de los sistemas está mezcla acuosa de desecho es deshidratada con el líquido que regresa a ser reciclado al sistema de depurados. El lodo de sulfito de calcio es químicamente estabilizado y compactado en un lugar de relleno. Como alternativa se tiene que convertir el sulfito de calcio en sulfato por oxidación forzada. Este material, si es suficientemente puro, se utiliza para producir yeso[2].

Las reacciones del proceso son: [7]

1. Dilución de cal
   $Ca(OH)_2 + 2\ CO_2 = Ca(HCO_3)_2$
2. Absorción de SO_2
   pH<5: $Ca(HCO_3)_2 + 2\ SO_2 = Ca(HSO_3)_2 + 2\ CO_2$
   pH>5: $Ca(HCO_3)_2 + SO_2 = CaSO_3.0.5H_2O\downarrow + 2CO_2 + 0.5\ H_2O$
3. Oxidación
   pH<5: $Ca(HSO_3)_2 + Ca(HCO_3)_2 + O_2 = 2\ CaSO_4 + 2CO_2 + 2\ H_2O$
4. Formación de yeso
   pH<5: $CaSO_4 + 2\ H_2O = CaSO_4.2H_2O\downarrow$

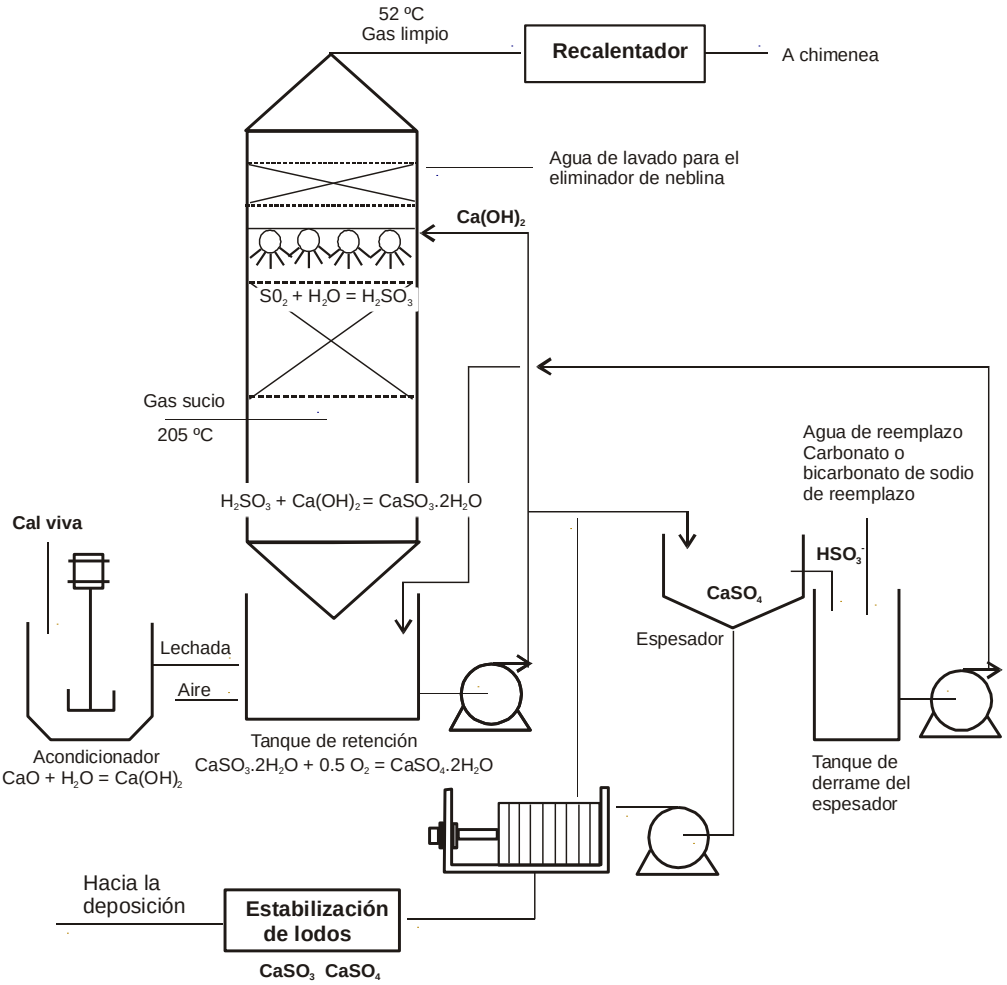

Figura 9. Proceso húmedo con cal

3.1.2.3 PROCESO DE DESULFURIZACIÓN CON AGUA DE MAR DE BECHTEL

El proceso con agua de mar de Bechtel alivia algunas de las dificultades más comunes asociadas con la depuración convencional con agua de mar (figura 10). En este sistema, menos del 2% del agua de mar de enfriamiento de los condensadores de la planta fluye a través del depurador.

El resto se emplea para disolver el yeso formado en el sistema depurador. Se añade un álcali, cal o piedra caliza, para formar una mezcla con el agua de mar. El magnesio que en forma natural existe en el agua de mar ($MgCl_2$ y $MgSO_4$) reacciona con la mezcla alcalina para producir hidróxido de magnesio que absorbe el SO_2 del gas de combustión de acuerdo con las reacciones siguientes:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow MgSO_3 + 2H_2O$$

$$MgSO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Mg(HSO_3)_2$$

$$Mg(HSO_3)_2 + Mg(OH)_2 \rightarrow 2MgSO_3 + H_2O$$

$$MgSO_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow MgSO_4$$

En el proceso de regeneración, el $MgSO_4$ se hace reaccionar con hidróxido de calcio para formar yeso e hidróxido de magnesio.

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4 .2H_2O$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

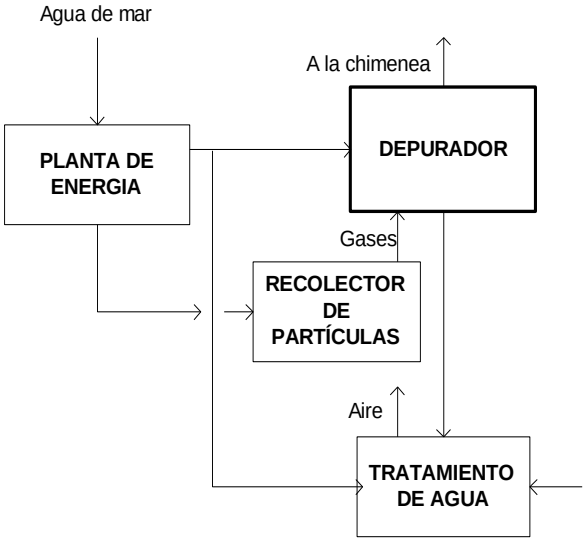

Figura 10. Proceso con agua de mar

Este sistema tiene muchas ventajas. El hidróxido de magnesio y el sulfito de magnesio reaccionan con rapidez, reduciendo la velocidad de recirculación de la lechada por un factor de aproximadamente 4. También el licor se amortigua de manera debida, reduciendo el cambio de pH del sistema en operación; debido a que no se forma hidróxido de calcio, las incrustaciones casi son eliminadas [1].

El líquido efluente de este sistema es principalmente agua de mar con bajas concentraciones de yeso disuelto de las cenizas que se vuelan y metales traza. El agua se puede regresar a la fuente sin afectar la ecología.

3.1.2.4 PROCESO DE DESULFURIZACIÓN CHIYODA

La Southern Company de Atlanta, Georgy, ha desarrollado el sistema de depuración Chiyoda Thoroughbred-121 (CT-121) para controlar las emisiones de SO_2. Las pruebas de este sistema han encontrado que se remueve hasta el 98% del SO_2 y más del 99% de partículas de ceniza. Una ventaja adicional, es que el sistema produce yeso como producto comerciable.

En muchas formas, el principio básico del sistema CT-121 es similar al de los depuradores convencionales en húmedo, con la principal excepción de la oxidación de los desechos del depurador en el depurador mismo, reduciendo una gran parte de los equipos de oxidación adicionales.

El gas del escape es enviado primero a través de un precipitador electrostático para remover las partículas antes de ser conducidas a un reactor de plástico reforzado con fibras (FRP), conocido como reactor de burbujeo, el cual puede contener hasta 1'400,000 galones. Se seleccionó FRP como un material de construcción por que tiene menor costo que el acero con recubrimiento de caucho, o los reactores de aleaciones especiales.

El reactor de burbujeo se llena con una lechada de piedra caliza molida y agua. El gas es conducido a la solución a través de 1,000 rociadores o de tubos para formar sulfito de calcio.

También se bombea aire dentro de la solución desde el fondo del reactor, formando burbujas que oxidan la lechada para formar yeso. La reacción se ayuda con un agitador que produce turbulencia y permite mayor tiempo de residencia en el reactor.

La lechada es llevada a un área protegida en donde el yeso se asienta, dejando que el agua clara fluya al pozo de retención. El agua del pozo de retención se recicla al sistema. Prácticamente todo el agua de este sistema es reutilizada, eliminando una corriente de agua de desecho (véase la figura 11).

El depurador CT-121, se puede adaptar a casi todas las calderas que queman carbón, y no le afecta el tipo de carbón que se está quemando o su contenido en azufre o el grado de la piedra caliza que se usa en la lechada [1].

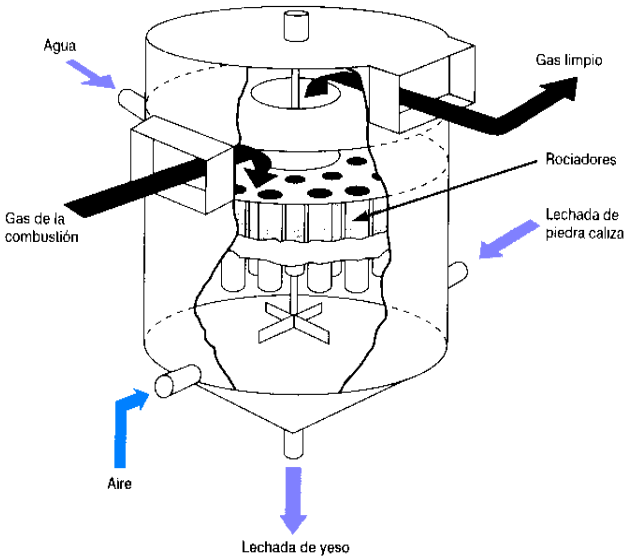

Figura 11. Reactor de chorro de burbujas.

4. PROBLEMAS FRECUENTES CON LOS LAVADORES EN HÚMEDO

Los problemas con estos equipos han sido resueltos en gran parte, y estos aparatos son actualmente razonablemente confiables y útiles. Los principales problemas en su desarrollo fueron [1],[4]:

Corrosión: Los gases de escape crean un ambiente ácido que es bastante corrosivo para los metales incluyendo los aceros inoxidables y los recubrimientos de la torre.

Depósito de sólidos, incrustación y taponamiento: El sulfato de calcio y sus productos químicos son ligeramente solubles en agua y pueden precipitarse sobre las superficies sólidas para formar incrustaciones duras y durables que son muy difíciles de quitar. Estas incrustaciones se forman en válvulas, bombas, instrumentos de control y, en general, en todas partes en donde sus efectos podría causar los mayores problemas.

Puede ser causada por la insuficiente oxidación del sulfito en el tanque, por problemas en el diseño de velocidades en los conductos o por la mala construcción del equipo.

En ausencia de piedra caliza el sulfito de calcio se disuelve en el lavador y precipita cuando se añade cal o piedra caliza.

Taponamiento del eliminador de niebla: Las boquillas rociadoras no producen gotas totalmente uniformes, algunas de ellas son bastante pequeñas como para ser arrastradas junto con el gas y deben quitarse de éste en el eliminador de neblina. Si no se eliminan, obstruirán y corroerán los conductos corriente abajo del lavador.

Mala utilización del reactivo: Los sulfatos y sulfitos producidos, pueden precipitar sobre la superficie de las partículas de piedra caliza, bloqueando de esta manera su acceso a la solución lavadora. Esto causa que un porcentaje elevado de la piedra caliza pase sin reaccionar hacia el producto sólido de desecho, lo que eleva los costos de reactivo y disposición de este desecho.

Mala separación sólido – líquido: el sulfito de calcio tiende a formar cristales en forma de placas planas y pequeñas. Estas son muy buenas para atrapar y retener el agua. Si el producto sólido tiene demasiado de estos cristales, tendrá la consistencia de pasta de dientes, pegajosa como cola, y no es aceptable para los terraplenes. El sulfato de calcio forma cristales más grandes y redondos que son mucho más fáciles de sedimentar y filtrar.

Se pueden emplear varios métodos para evitar la incrustación en los sistemas de cal/piedra caliza.

- ***Coprecipitación:*** Remoción de sulfato de calcio como parte de la solución de sulfito/sulfato de calcio. Cuando el sistema opera con oxidación máxima en el circuito de lechada de aproximadamente 16%, el licor está subsaturado con sulfato de calcio y no se presenta una incrustación severa. Una oxidación mayor produce más sulfato de calcio y se puede sobresaturar y presentarse la incrustación.

- ***Supersaturación:*** Remoción de sulfato de calcio con cristales semilla de sulfato de calcio. Los cristales semilla, controlan al sulfato de calcio en un sistema cerrado, sobresaturando el sulfato se remueve como yeso.

- ***Aditivos de magnesio.*** Un incremento en los iones de magnesio causa un incremento en la alcalinidad de la fase líquida de la lechada depuradora y aumentan las cantidades de sulfato y sulfito que el líquido puede sostener antes de la saturación, esto produce un licor depurador subsaturado con mayor capacidad de remoción de dióxido de azufre.

- ***Otros aditivos:*** Los ácidos orgánicos se utilizan para ayudar a la transferencia de masa amortiguando el pH en la interfaz líquida, actuando como una base porque son más débiles que el ácido sulfuroso. Los ácidos son carboxílios, benzóicos y adípicos.

Actualmente se han resuelto o se han reducido la mayor parte de estos problemas, hasta proporciones manejables, mediante el control cuidadoso de la química del proceso, un buen diseño mecánico y la operación cuidadosa. Continuamente se están mejorando el diseño y las prácticas de operación; pero estos lavadores todavía son caros y problemáticos y generan grandes cantidades de desechos sólidos cuya disposición constituye un problema [1].

5. COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS DE DESULFURACIÓN HÚMEDOS

La comparación de los principales procesos para la remoción del SO_2 de los gases de las chimeneas aparecen en la siguiente tabla, y se dividen en dos clases: desechables y regenerativos, siendo ambos procesos de depuración húmedos. Como el SO_2 es un gas ácido, casi todos los procesos

de depuración utilizan una solución acuosa o una lechada de un material alcalino.

TABLA 3. Características de los procesos de depuración de SO_2 húmedos.

PROCESOS DE DEPURACIÓN HÚMEDOS					
Procesos de depuración con regeneración					
Origen del Proceso	Operación del Proceso	Material Reactivo	Temperatura	Producto principal de azufre	Aplicaciones comerciales
Citrato	Solución de Citrato de Sodio	H2S	35 – 60 °C	Azufre elemental	Numerosas
Wellman-Lord	Solución de Na2SO3	Na_2SO_3- $NaHSO_3$	40 – 60 °C	H_2SO_4/SO_2 Azufre elemental	Numerosas
Carbonato de sodio (Doble álcali)	Solucion de Na_2SO_3 regeneración con $CaO/CaCO_3$	$CaCO_3/Na_2SO_3$ ó CaO/CaOH	46 - 56 °C	$CaSO_3$ ó $CaSO_4$	Algunas
Oxido de Magnesio	Lechada de $Mg(OH)_2$	MgO	50 °C	$MgSO_3/MgSO_4$ SO_2 conc.	Algunas
Proceso de depuración sin regeneración					
Cal	Depuración con lechada	CaO/CaOH	46 – 55 °C	$CaSO_3$ ó $CaSO_4$	Industria de construcción
Piedra Caliza	Depuración con lechada	$CaCO_3$	46 – 55 °C	$CaSO_3$ ó $CaSO_4$	Industria de construcción
Agua de mar	Agua de mar-Cal/ piedra caliza	$Mg(OH)_2$	5 - 11°C	$MgSO_4$ Yeso $Mg(OH)_2$	Algunas
Chiyoda	Depuración con lechada	H_2SO_3/SO_2 Azufre elemental	55 – 70 °C	$CaSO_3$ ó $CaSO_4$	Industria de construcción

TABLA 4. Comparación de costos de procesos de remoción de SO_2 en miles de dólares [8]:

	Costos directos	Costos indirectos	Costos netos anuales
Citrato	654.13	400.38	746.51
Wellman Lord	494.90	413.46	623.90
Oxido de Magnesio	310.77	342.96	744.07
Carbonatos de sodio	384.11	207.59	591.70
Doble álcali	299.04	315.13	614.17
Cal	289.04	304.11	593.74
Piedra caliza	286.01	294.77	580.78
Lavado en seco	374.4	452.54	826.94

En la tabla 4, los costos directos incluyen manipuleo del gas, absorción, manipuleo de los residuos, costos de equipo, materia prima, agua, electricidad, mano de obra, mantenimiento y reparación.

Los costos indirectos incluyen la mano de obra calificada, administración, fondos de contingencias.

El uso de agua de mar, solamente puede considerarse si la disponibilidad de agua salina es grande; es decir, si se encuentra en vecindad de la planta. Sin embargo, un estudio de Impacto Ambiental sería indispensable para excluir la posibilidades de efectos ambientales negativos.

El proceso Chiyoda tiene reciente aplicación en la desulfurizacion de gases de combustión, por ese motivo aún no se cuenta con la información de los costos de instalación, operación, etc., que requiere el proceso.

6. CONCLUSIONES

La tecnología dominante en la desulfuración de gases (FGD), está basada en la absorción del SO_2 a través de reacciones ácido-base sobre diferentes materiales secos o húmedos. Las tecnologías secas de postcombustión son más costosas que las húmedas; sin embargo, las primeras son más efectivas en la eliminación del SO_2 de los gases de combustión.

Entre las tecnologías de desulfurización descritas anteriormente, el método húmedo es el más ampliamente utilizado en la desulfuración de los gases de combustión, con el uso de un absorbente accesible y no muy caro. El método húmedo caliza/CaO es el más extendido para grandes instalaciones de combustión, debido a los altos grados de desulfuración alcanzados, a la abundancia de la materia prima en el mercado y a la posible utilización del subproducto obtenido.

Comparando los costos de los procesos de depuración y el grado eficiencia que poseen, el más adecuado es el proceso húmedo con CaO, por que la cal es más reactiva que la piedra caliza. La reactividad superior de la cal hace que sea más eficiente la remoción de SO_2, pero la cal es más costosa que la piedra caliza. La cal contiene menos impurezas que la piedra caliza y se disuelve en una mejor lechada.

A pesar de todas las innovaciones en la tecnología de remoción del azufre, la depuración con lechada es aún la tecnología que más se elige. Esto se debe a que es el más efectivo y el más confiable. También la mayor parte de las primeras tecnologías de reducción del SO_2, se basaron en la depuración en húmedo; debido a esto, la depuración con lechada es la más investigada, la mejor conocida y la más utilizada.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. E. Roberts Alley & Associates, Inc. “Manual de control de la calidad del aire”, Tomo II, Ed. McGraw-Hill, 2001.
2. Arturo Rodas, Georgina Blass, “Tecnologías de desulfurizacion”, Boletín IIE, enero- marzo 2003.
3. Castañeda, L. C. et al. “Tendencias Tecnológicas en el Hidroprocesamiento de Crudos y Fracciones Pesadas”. XXXIX Convención Nacional y Expoimiq ’99. León, Guanajuato. Octubre 6-8, 1999.
4. Noel de Nevers, “Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire”, Primera Ed. McGraw-Hill International, 1998.
5. Perry, Robert H. y Don W. Green. “Perry’s. Chemical Engineers’ Handbook”. 1997. 7th edition. McGraw-Hill International Editions.
6. Aga, R. “El Hidrógeno: Una Estrella del refino actual y futuro”. Ingeniería Química. Nº 380, Junio, 2001.
7. Empresa Metalúrgica Vinto; “Manifiesto Ambiental General”, Volumen V. Anexo 20. La Paz, 1997.
8. www. E.M. Database: ECT for SO_2.
9. Reglamento en Materia de Contaminación Atmosférica de la República de Bolivia.