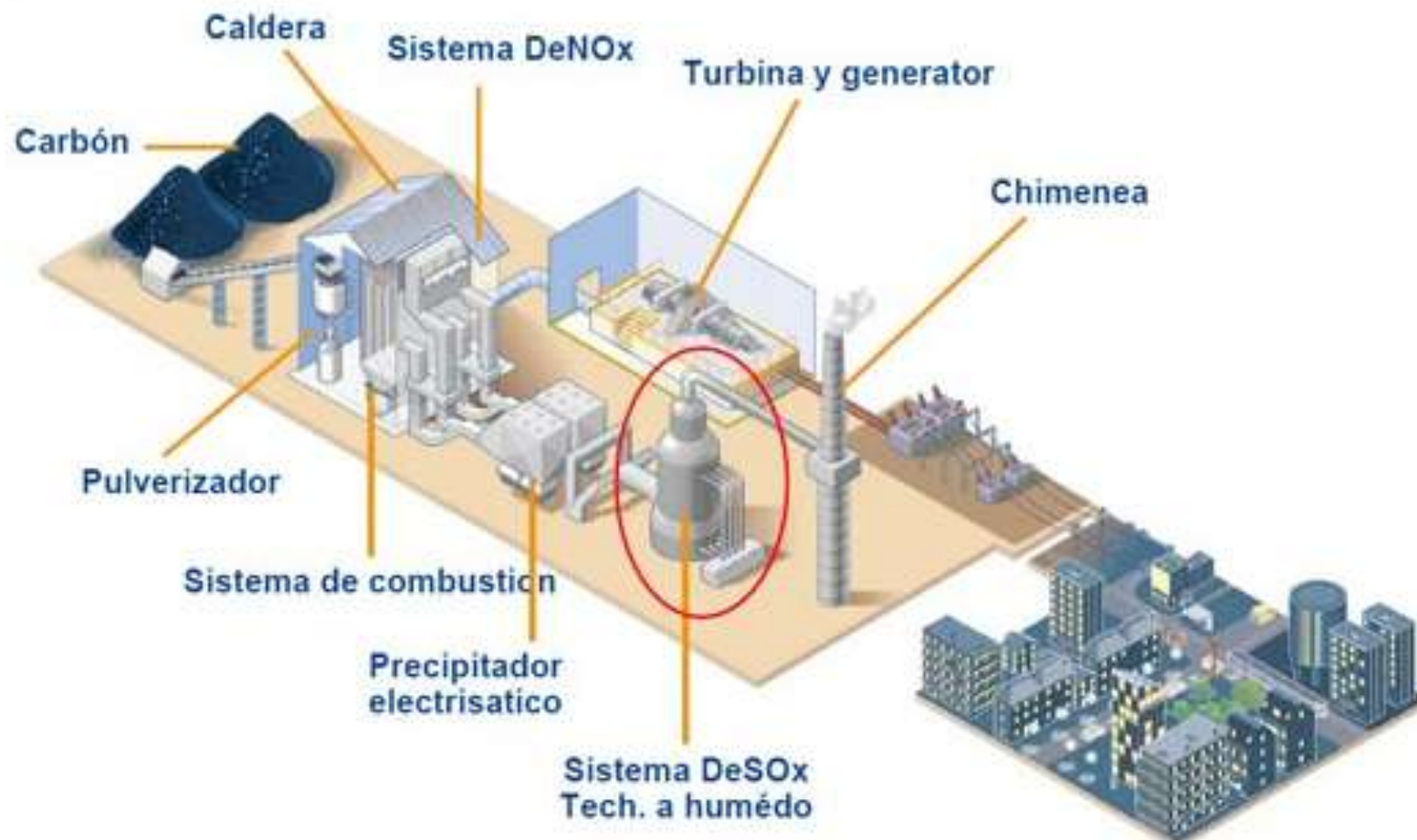


Tratamiento de efluentes gaseosos

Objetivos

1. Identificar los gases contaminantes a tratar en una instalación industrial
2. Conocer las técnicas y sus posibles aplicaciones
3. Seleccionar la técnica más adecuada en función del objetivo de depuración

Tipica central térmica de combustión



Selección de la alternativa adecuada

- Contaminantes gaseosos: tamaño comprendido entre 10^{-3} y 10^{-5} μm
- Factores a considerar para su depuración: naturaleza química, solubilidad y combustibilidad
- Procesos físicos
 - ✓ Condensación
 - ✓ Procesos de sorción
 - Adsorción (de fase gas en fase sólida)
 - Absorción (de fase gas en fase líquida)
 - ✓ Separación por membranas
- Procesos químicos y bioquímicos
 - ✓ Absorción con reacción química
 - ✓ Oxidación biológica
 - ✓ Oxidación química
 - ✓ Reducción química

Selección de la alternativa adecuada (2)

1. Evitar la generación de contaminantes
- 2.- Depurar los contaminantes formados hasta límites legales o superiores (deseables)

Aspectos	Consideraciones
Técnicos	Conseguir un rendimiento predeterminado Ocupar el mínimo espacio posible Reducir al máximo los impactos ambientales
Económicos	Realizar las funciones con el mínimo coste específico (€/m ³) • Inversión • Operación y mantenimiento • Desmantelamiento
Legales	Asegurar emisiones por debajo de los requisitos legales

Condensación

El gas a depurar se enfría lo suficiente para que los contaminantes que se quieren depurar pasen a estado líquido

Pueden clasificarse en

- condensadores directos o indirectos utilizando agua (4 a 25 °C)
- condensadores con salmueras o amoníaco (2 a -60 °C)
- condensadores criogénicos (-40 a -80°C. Pueden llegar a -120 °C)

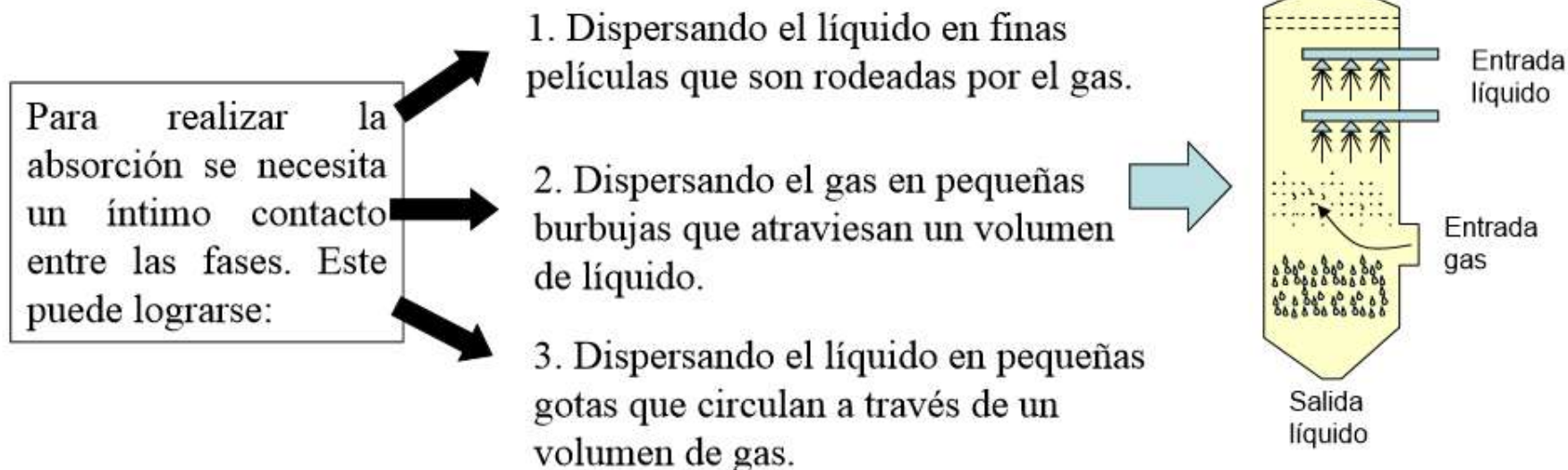
Ventajas: posibilidad de recuperación del contaminante separado, ausencia de residuos y pequeña necesidad de espacio.

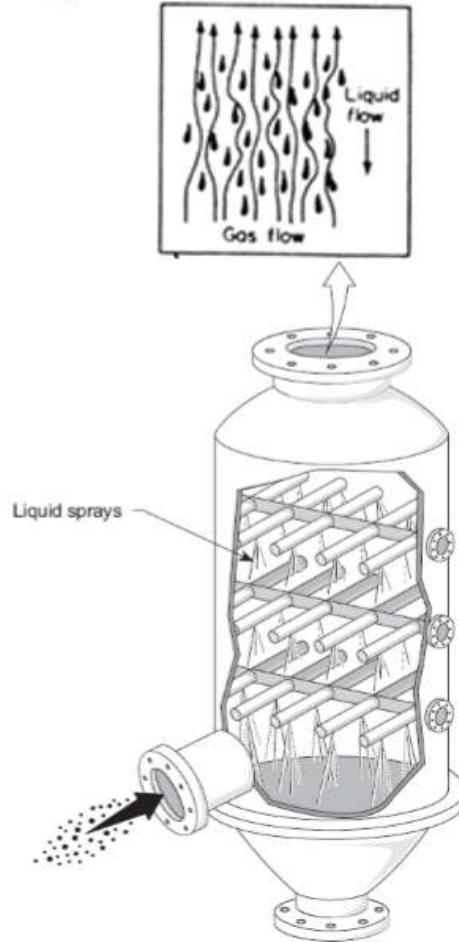
Inconvenientes: la condensación del vapor de agua puede obstruir los intercambiadores por formación de hielo cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 0 °C y solo son aplicables cuando la concentración de vapor en el gas a depurar es elevada

Aplicaciones: Eliminación de COV como recuperación de percloroetileno en la limpieza en seco o en el desengrasado de superficies metálicas. Recuperación de compuestos olorosos. Recuperación de sulfuro de carbono en la fabricación de fibras de viscosa.

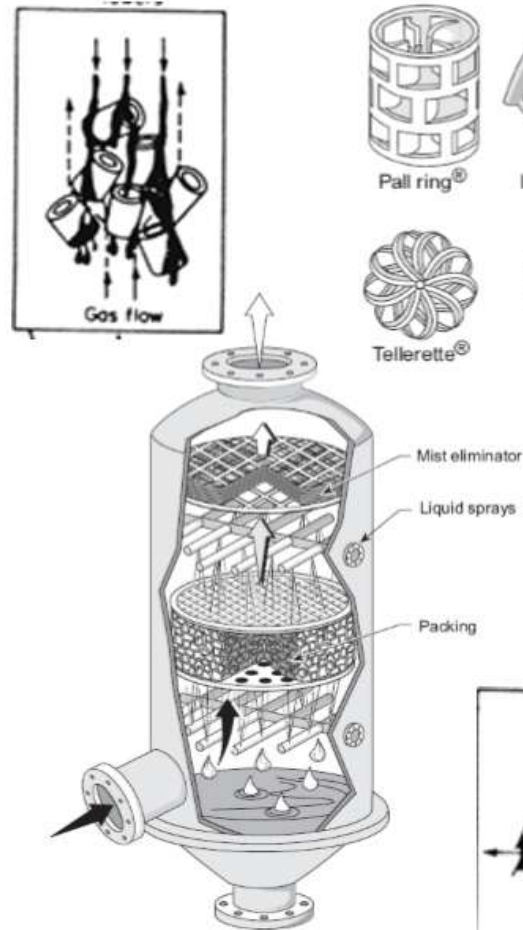
Absorción

- Generalmente se emplea agua para eliminar gases ácidos (dióxido de azufre, clorhídrico, fluorhídrico) y COV solubles (alcoholes, aldehidos y ácidos). Para mejorar la separación se pueden añadir reactivos al agua (ácidos, bases, compuestos oxidantes, aminas) que reaccionan con los contaminantes y dan lugar a productos de reacción solubles o insolubles.
- También se emplean aceites minerales para eliminar COV no solubles en agua (hidrocarburos)
- Traspasa la contaminación a otro medio

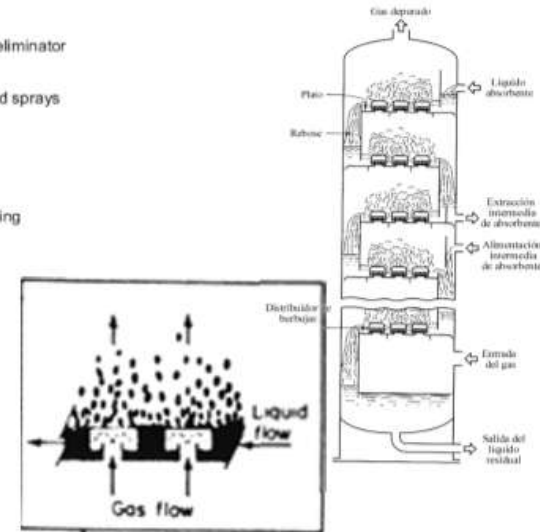
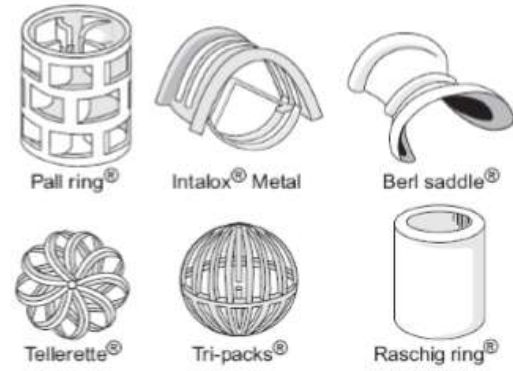




Torre de pulverización



Torre de relleno



Torre de platos

Tipo	Ventajas	Inconvenientes
Pulverización	• Sistemas de absorción más sencillos y económicos • Permiten tratar grandes caudales de gas (hasta 150.000 m³/h) • Presentan baja pérdida de carga (12,5 - 40 mm H₂O) • Incluso gas con partículas	• Eficacia limitada por la tendencia de las gotas a aglomerarse • Son útiles cuando el contaminante es muy soluble en el absorbente o cuando no se requieren elevadas eficacias de eliminación
Relleno	• Mayor eficacia que pulverización • Versatilidad y flexibilidad, cambiando de relleno • Baja pérdida de carga • Baja inversión	• No válidas para gases con elevado contenido en partículas • Más complejas de operar • Problemas de canalización
Platos	• Evitan canalizaciones • Mayor eficacia que pulverización • Adecuadas a líquidos viscosos, no corrosivos y sin tendencia a la formación de espumas	• Pueden presentar problemas de formación de espumas • No son aptas para gases con partículas • Son más caras y difíciles de operar

Desulfuración en seco

El sorbente se inyecta pulverizado en el horno o en el conducto por el que se mueve la corriente de gases tras salir de la caldera

Caliza (CaCO_3), dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), cal (CaO)

Exceso de reactivo de 3-4 veces la cantidad estequiométrica

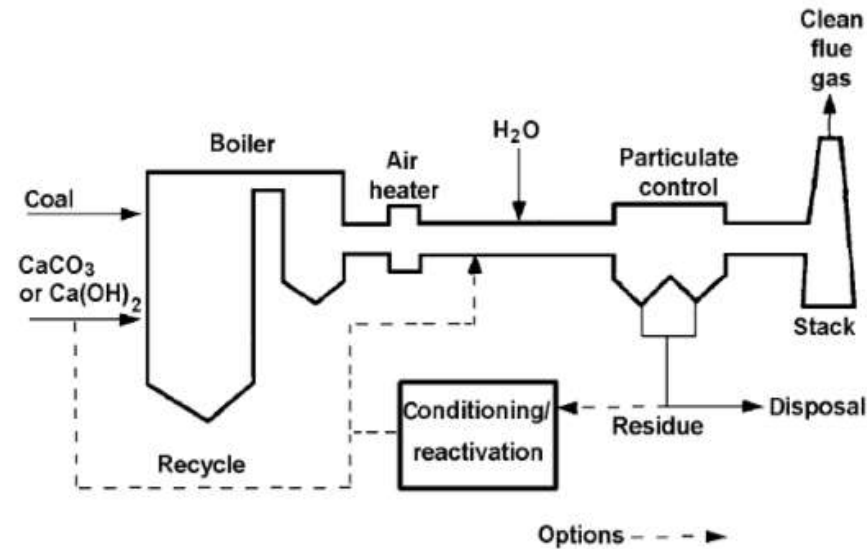
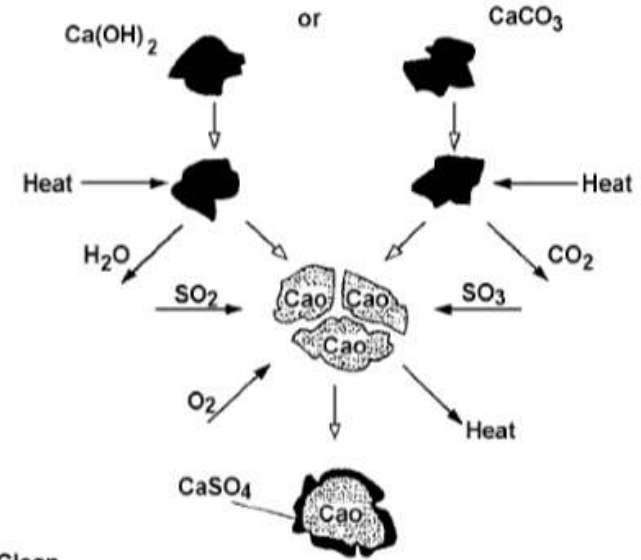
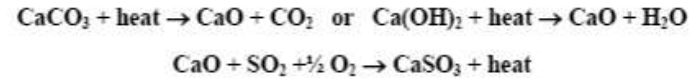
Ventaja: se obtiene un residuo sólido (partículas de sulfito o sulfato de calcio o magnesio) generalmente más fácil de tratar (filtro de mangas o precipitador electrostático)

Eficacia

- ✓ tipo de reactivo (mejor adsorción compuestos de Ca que de Mg)
- ✓ T (los compuestos de calcio sorben en un mayor rango 500-1100°C)
- ✓ grado de mezcla
- ✓ tamaño partícula
- ✓ porosidad

Aplicación a SOx

A las temperaturas del horno, la caliza o la dolomía se calcina liberando partículas de CaO sobre las que reacciona el SO₂ para formar sulfito (CaSO₃) y sulfato (CaSO₄) cálcicos.



Esquema del proceso de lavado seco (inyección de absorbentes en el horno).

Fuente: BREF for LCP. EC, 2003

Desulfuración semiseca

Mejora la absorción

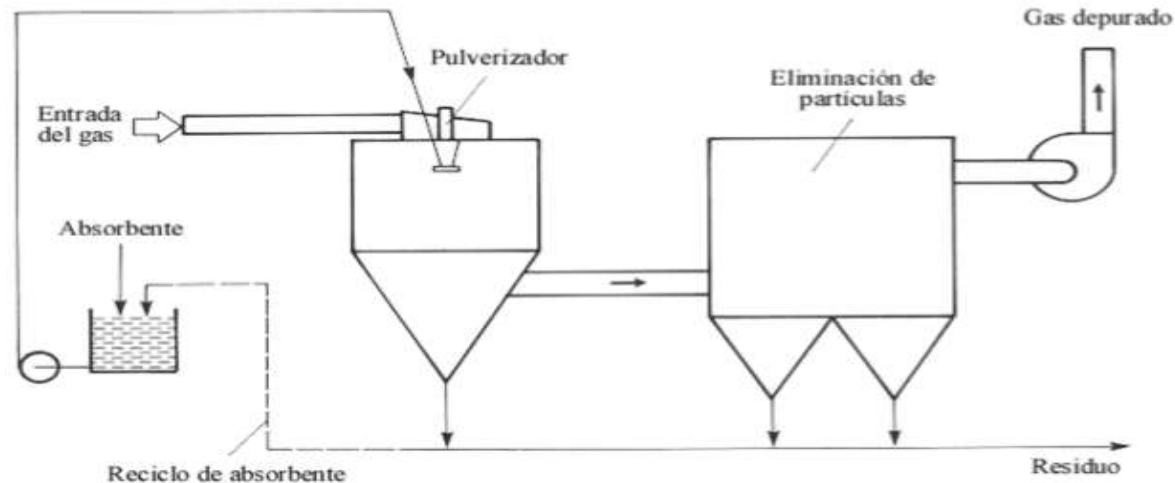
La suspensión acuosa de cal se pulveriza en forma de gotas muy finas en la corriente de gases en una torre de pulverización

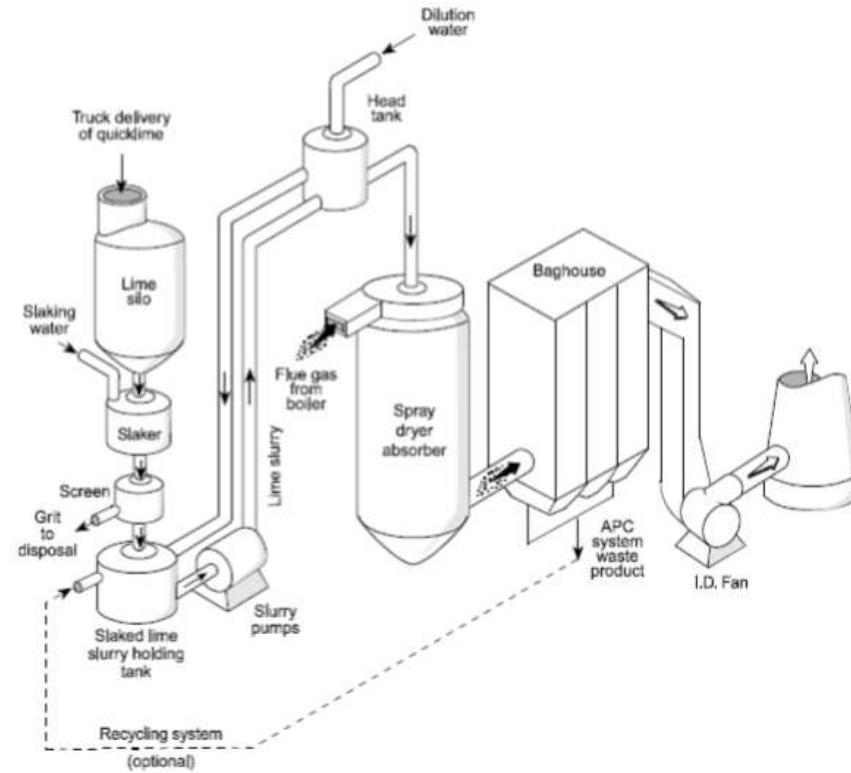
Las partículas se eliminan posteriormente con filtros o electrofiltros

El sólido obtenido puede emplearse para la obtención de yeso

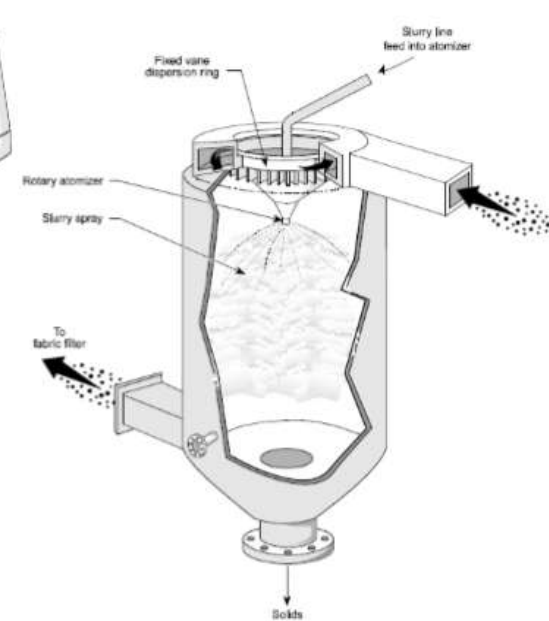
Puede utilizarse, también, una solución de carbonato sódico

Mayores eficacias de eliminación con menor consumo de reactivos, pero el coste de la instalación es mayor pues la suspensión de absorbente debe prepararse *in situ*





Implementación de un sistema de lavado semiseco con cal y detalle de la torre de absorción o secador atomizador

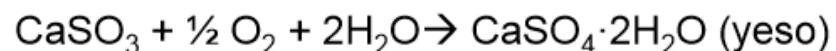
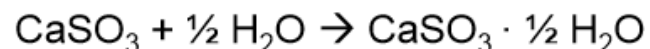
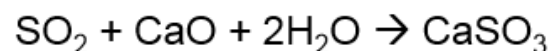
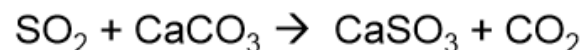


Desulfuración húmeda

Empleo de disoluciones acuosas de caliza o cal. También se emplean disoluciones de carbonato sódico y de hidróxido magnésico (regeneración del reactivo)

Posibilidad de eliminar simultáneamente los gases ácidos y las partículas de la corriente de gas residual

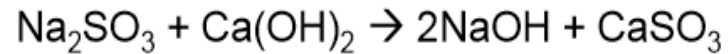
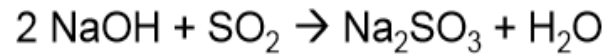
Formación de costras en la torre de absorción, problemas de corrosión y necesidad de tratar un efluente líquido



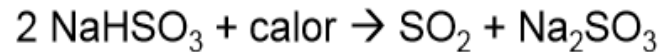
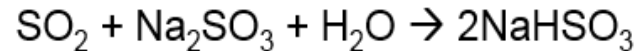
*Oxígeno disuelto en el absorbente
pH<4,5*

Procesos húmedos con regeneración de absorbente

- *Proceso al doble álcali*



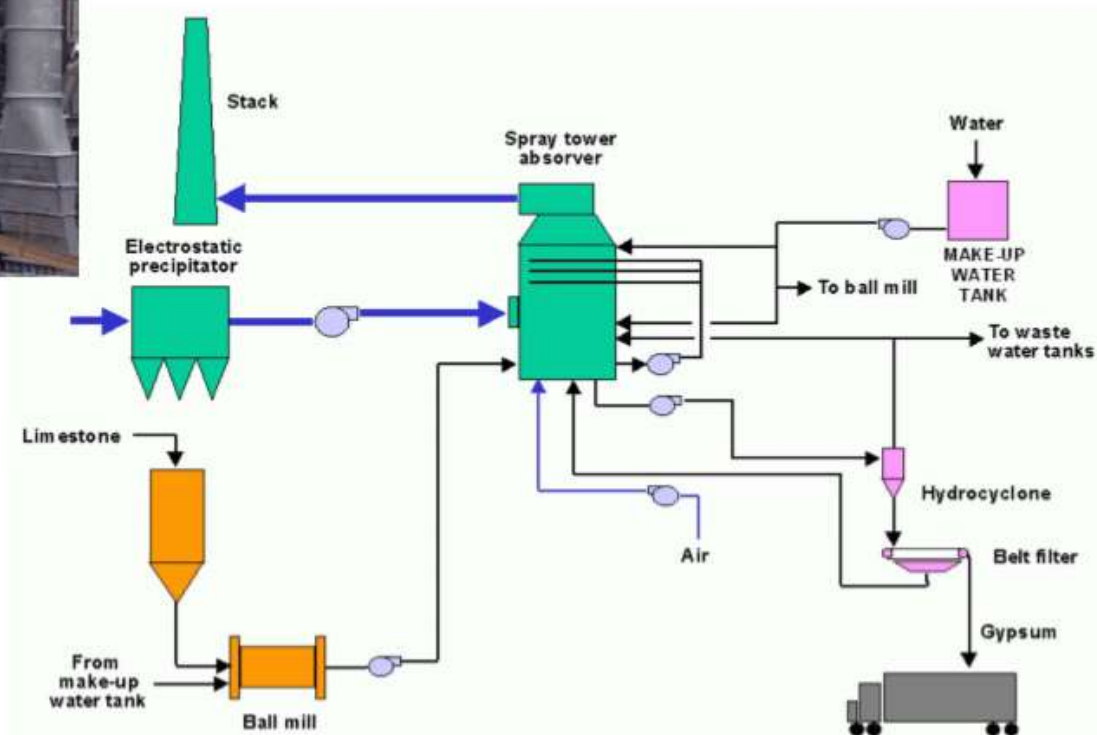
- *Proceso Wellman-Lord*



- *Proceso del Citrato:* el absorbente utilizado es el citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) que, al reaccionar con el SO_2 , produce bisulfito sódico y ácido nítrico. Aplicando ácido sulfhídrico (H_2S) a la solución residual se obtiene S

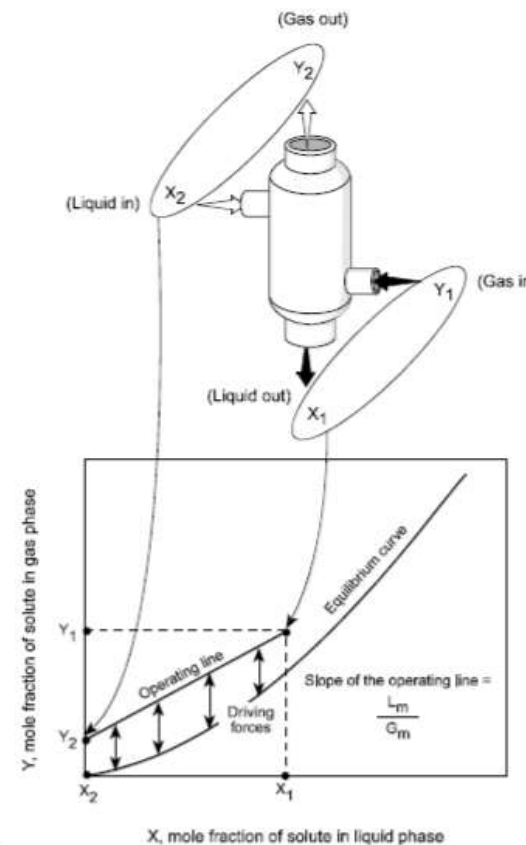


Ejemplo: Lavado húmedo con caliza (GIC)



Parámetros importantes

- **Relación líquido/gas**
Cuanto menor sea la cantidad de líquido menor es el gasto y menor la inversión en equipos
- **pH**
Debe mantenerse dentro de unos límites para asegurar una alta solubilidad del SO_2 y la no formación de costras
- **Velocidad del gas**
Para minimizar costes los absorbedores se diseñan a la máxima velocidad posible minimizando el diámetro de la torre
- **Tiempo de residencia**
El gas debe de permanecer dentro de la torre el tiempo suficiente para absorber la mayor cantidad posible de SO_2 . Los tiempos de residencia van desde centésimas de segundo en un lavador Venturi a varios segundos en uno de platos.



Ejemplo de cálculo

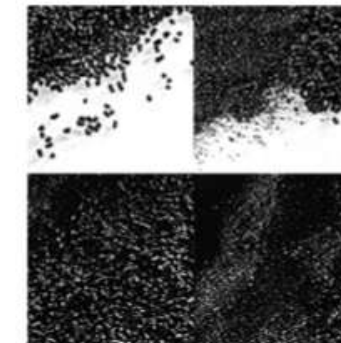
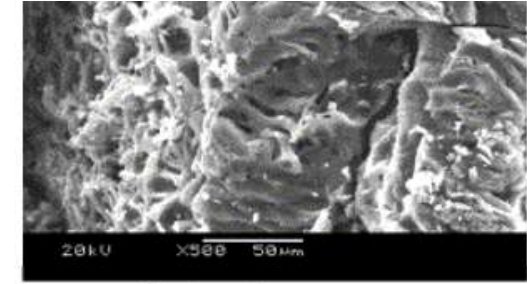
Adsorción

Características principales

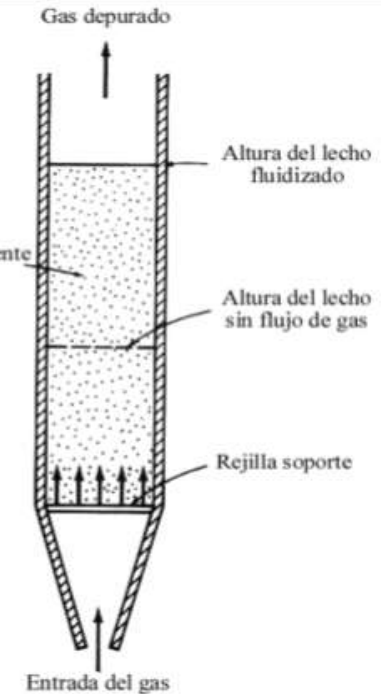
- Condiciones de P y T restringidas
- Calor del orden de magnitud de la condensación
- Reversibilidad (fácil regeneración)
- Apto para contaminaciones esporádicas
- Alta eficacia incluso con alta carga contaminante

Variables operativas principales

- Tipo de adsorbente
- Tamaño de partícula
- Longitud del lecho
- Velocidad del gas
- Temperatura y presión
- Concentración del adsorbato
- Concentración de gases no adsorbidos
- Descomposición y polimerización



Carbón activo



Aplicación

- Compuestos Orgánicos Volátiles
- Gases ácidos (H_2S , HCl , HF)
- Hg

Principales adsorbentes

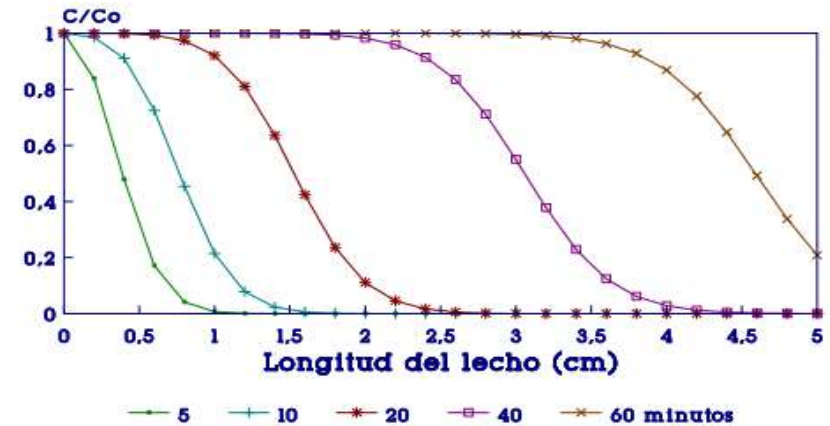
- Carbón activo
- Alúmina activada
- Tamices moleculares (Zeolitas)
- Gel de sílice

Principales factores en la regeneración

- Tiempo
- Consumo de vapor regenerante
- Eliminación de incondensables
- Calor necesario
- Límites de temperatura
- Distribución uniforme
- Seguridad
- Descomposición y polimerización

El rendimiento depende de

- Naturaleza química adsorbente
- Superficie específica (m^2/kg)
- Distribución tamaño de poro
- Tamaño de partícula



$$z = \text{HTU} \cdot \text{NTU} = \frac{L}{K_L a S} \cdot \ln \frac{C_{G2}}{C_{G1}} = 0,5 \cdot \ln \frac{3000}{30} = 2,3 \text{ m}$$

Se recomienda añadir un pie por arriba y otro pie por abajo como seguridad para cubrir la distribución de flujos

$H = 2,3 + 0,6 = 2,9 \text{ m}$ de altura total de relleno

$\Delta P/L = 120 \text{ mm c.a./2,9 m} = 0,5 \text{ in/ft}$ de relleno

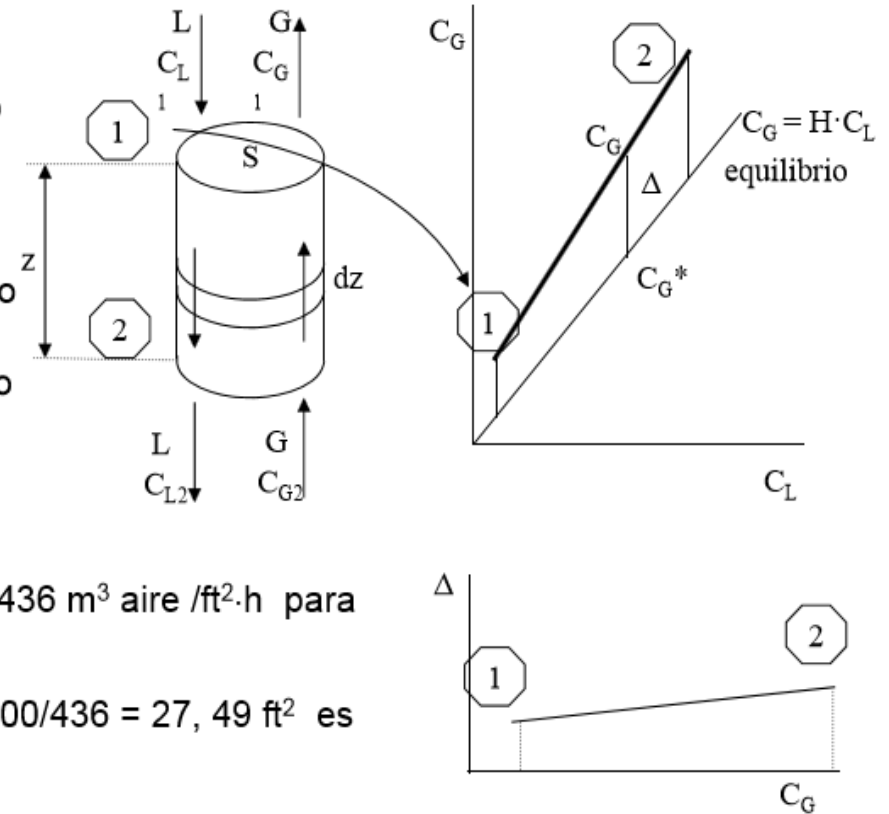
Tomando un valor de $L = 5000 \text{ lb/ft}^2 \cdot \text{h}$ para
 $\rho_{\text{aire}} = 1,166 \text{ kg/m}^3$ y $\rho_{\text{agua}} = 995,7 \text{ kg/m}^3$

$G = 1120 \text{ lb/ft}^2 \cdot \text{h} \cdot 0,454 \text{ kg/lb} \cdot 1 \text{ m}^3/1,166 \text{ kg} = 436 \text{ m}^3 \text{ aire /ft}^2 \cdot \text{h}$ para esa pérdida de carga

$A (\text{ft}^2) = 12.000 \text{ m}^3/\text{h} / G (\text{m}^3 \text{ aire /ft}^2 \cdot \text{h}) = 12000/436 = 27,49 \text{ ft}^2$ es decir $2,55 \text{ m}^2$

$D = 1,80 \text{ m}$

Relleno necesario $V = H \cdot \pi \cdot D^2/4 = 7,4 \text{ m}^3$ de relleno



Separación por membranas

Se basa en el empleo de películas poliméricas e inorgánicas (paladio, zeolitas) que son permeables selectivamente a determinados gases (CO_2 , H_2) o vapores (COV).

El gas a depurar se hace fluir hacia la cámara de la membrana donde parte de él se separa pasando a su través.

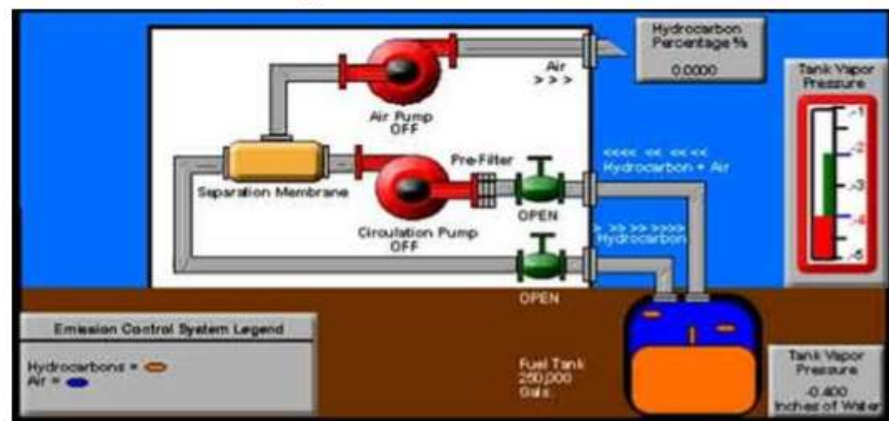
Aplicación

- Recuperación de VCM del PVC
- Recuperación de disolventes
- Recuperación de hidrocarburos
- Recuperación de hidrógeno de mezclas con CO , CO_2 e hidrocarburos ligeros

Ventajas Rendimiento $\leq 99\%$ para concentraciones de COV > 1000 ppm.

Se adapta a variaciones de caudal y concentración del gas

Inconvenientes necesidad de combinarla con otras técnicas de depuración, no permite tratar elevados caudales de gases y las membranas presentan problemas de obstrucción → necesitan cambios frecuentes → aumentan gastos de mantenimiento



Oxidación Biológica

Microorganismos degradan la materia orgánica (COV). Pueden estar en un soporte natural o sintético. Operan a presión y temperatura ambiente

Ventajas

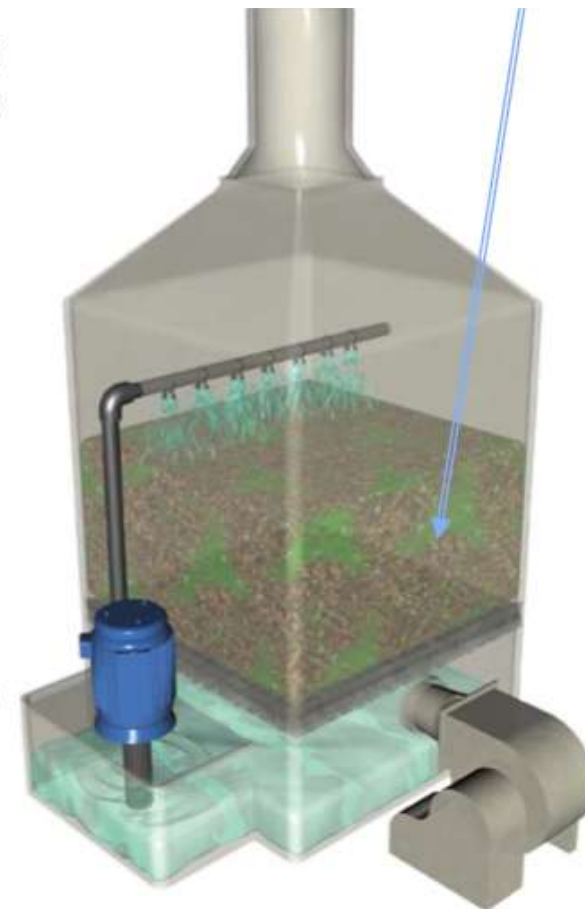
- Baja inversión y mantenimiento
- No produce agua residual

Inconvenientes

- Genera residuos
- Requiere grandes espacios
- Requiere uniformidad de concentración y caudal

Aplicación

- Depuración de grandes volúmenes de gases con baja concentración de COV ($< 2000 \text{ ppm}$, $< 1 \text{ g/m}^3$)
- Eliminación de olores



Biofiltración

Oxidación Química

Puede aprovecharse el calor generado aunque habitualmente no se realiza. El sistema más simple consiste en quemar los gases directamente en una llama (antorcha)

a) Combustión o incineración

Aplicación

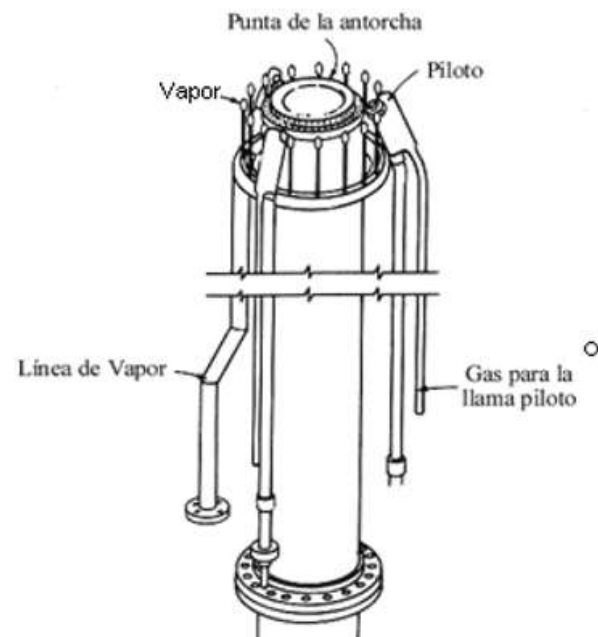
- Eliminación de COV (PCI adecuado)

Ventajas

- Operación sencilla
- Elevados rendimientos de eliminación
- No se generan residuos
- Inversión baja

Inconvenientes

- Costes de operación derivados del consumo de combustible auxiliar
- Posibles emisiones de NO_x , CO y otros compuestos



b) Combustión catalítica

Se utiliza con concentraciones bajas de contaminantes. Consigue disminución de tiempos de residencia y temperatura

Aplicación

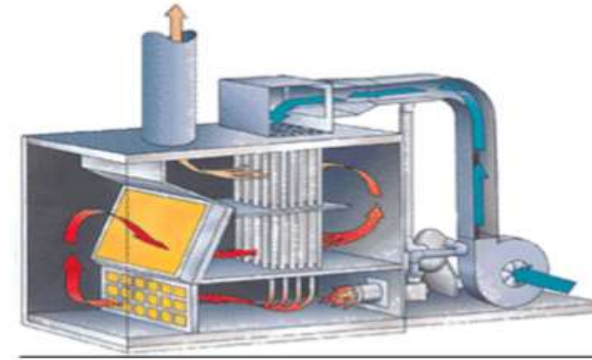
➤ COV

Ventajas

- Adecuada si la corriente gaseosa tiene composición y caudal con pocas variaciones
- Menores costes de operación
- Menor producción de óxidos

Inconvenientes

- Mayor inversión
- Reposición o regeneración del catalizador
- Imposibilidad de uso cuando hay partículas



Incinerador catalítico con recuperación de energía



Reducción química

Se emplea principalmente para la destrucción de NO_x produciendo nitrógeno molecular y agua

Alternativas

Reducción Selectiva No Catalítica (RSNC o SNCR)

Reducción Selectiva Catalítica (RSC ó SCR)

Se denomina selectiva porque se emplean reactivos que reaccionan principalmente con los óxidos de nitrógeno

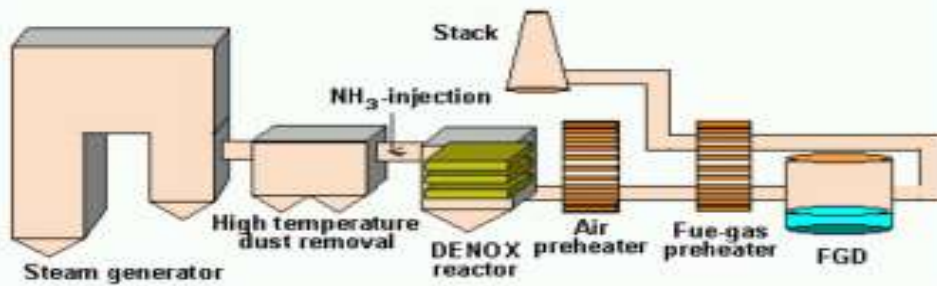
Agentes reductores

Amoníaco y urea, aunque se han empleado otros como el ácido cianúrico y la hidracina

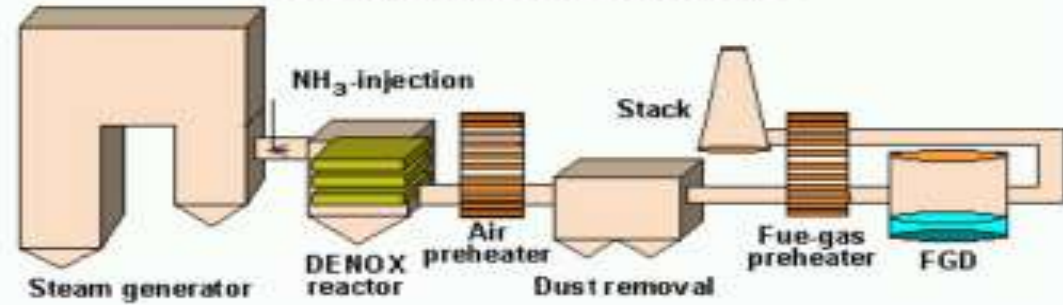
Parámetros fundamentales

- ✓ Temperatura: 800 -1100 °C en RSNC y 290 – 400°C en RSC
- ✓ Mezcla de los gases con el reductor
- ✓ Tiempo de residencia en la cámara de reacción
- ✓ Cantidad de reactivo añadido

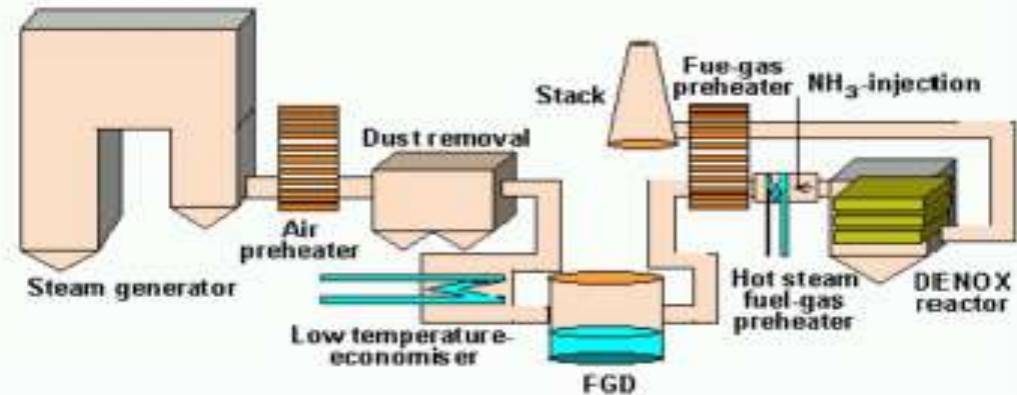
DENOX Arrangement: SCR-Low-Dust



DENOX Arrangement: SCR-High-Dust



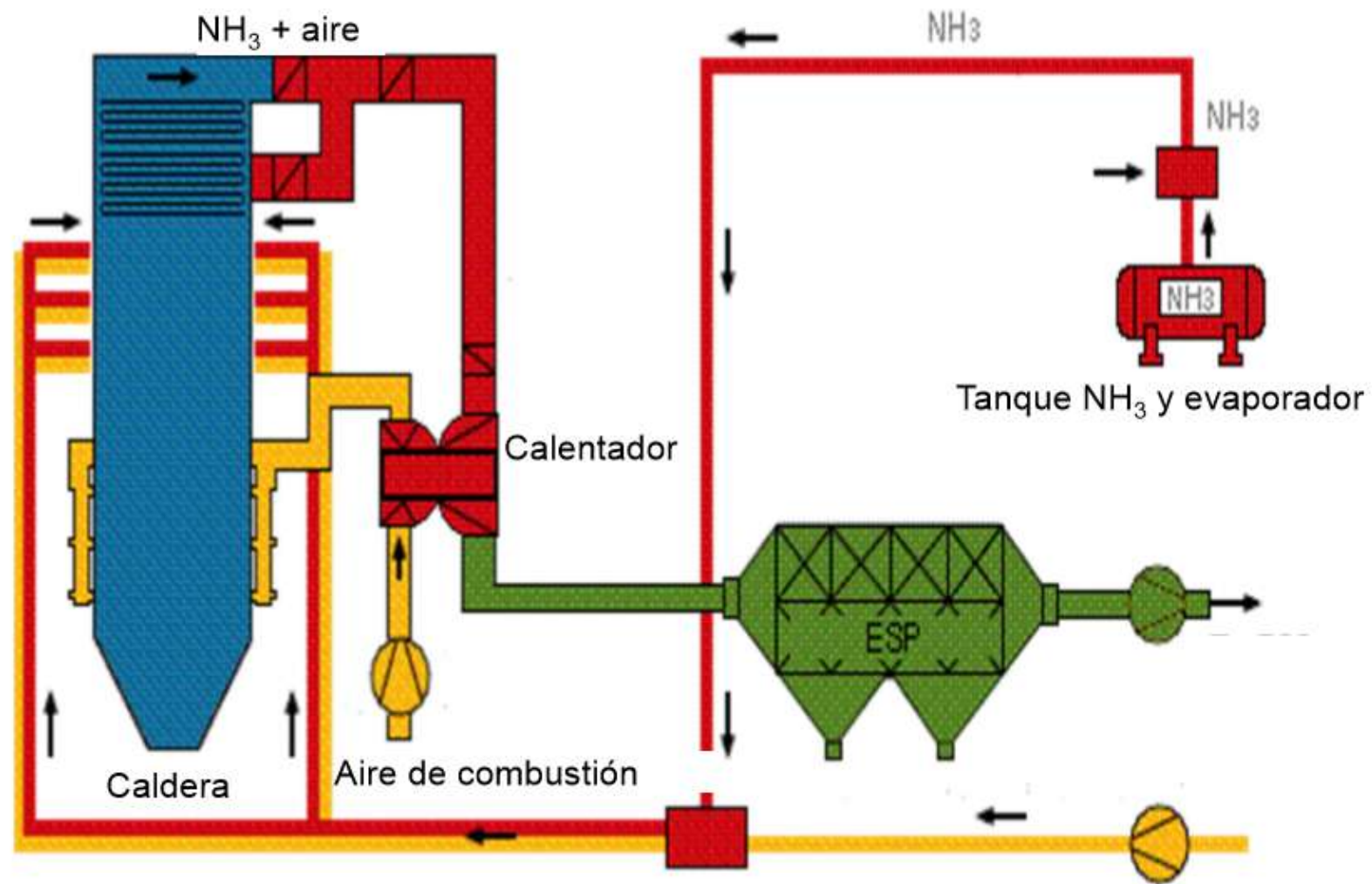
DENOX arrangement: SCR-tail-end
With low temperature economiser and hot flue-gas preheater

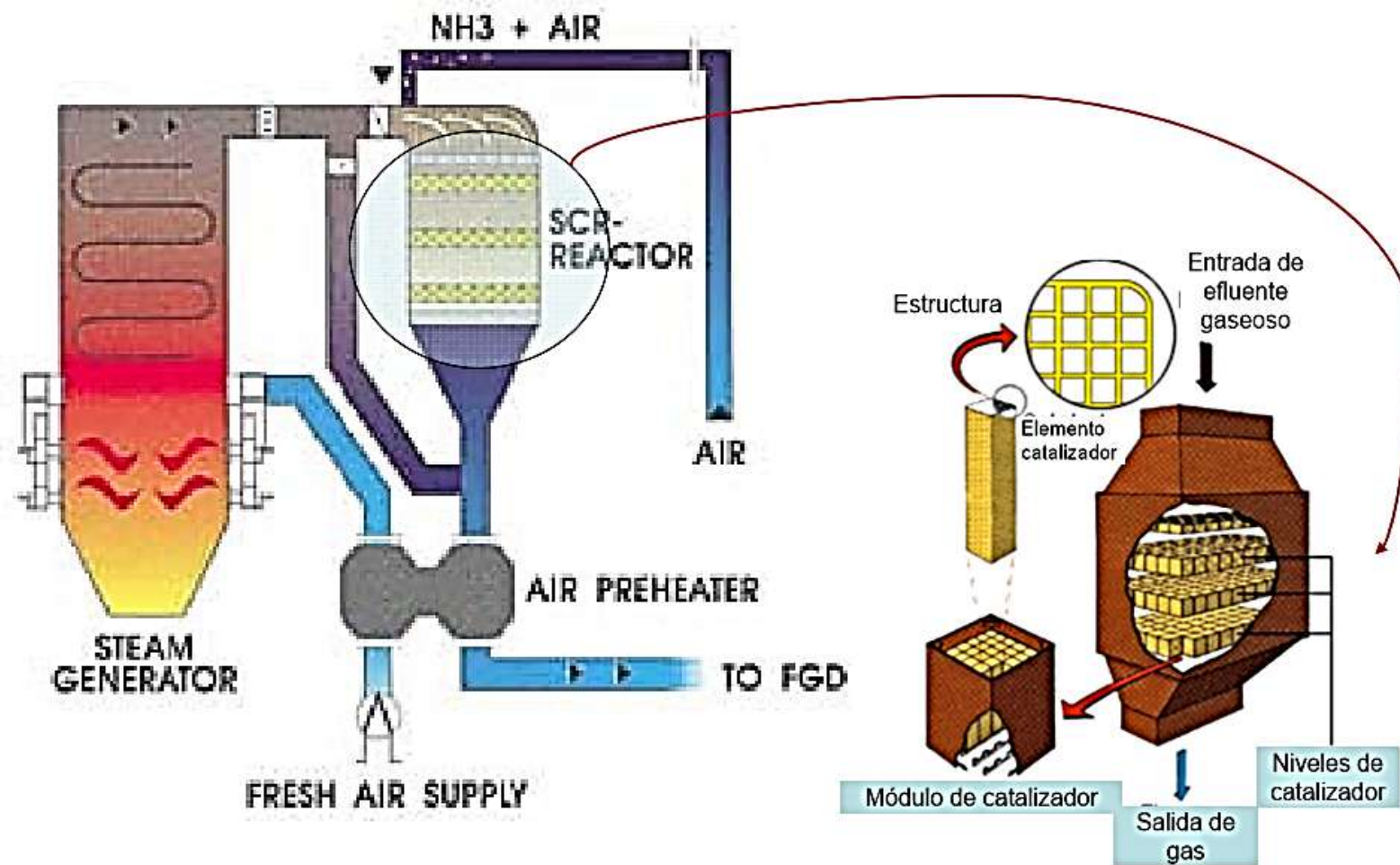


Catalizadores

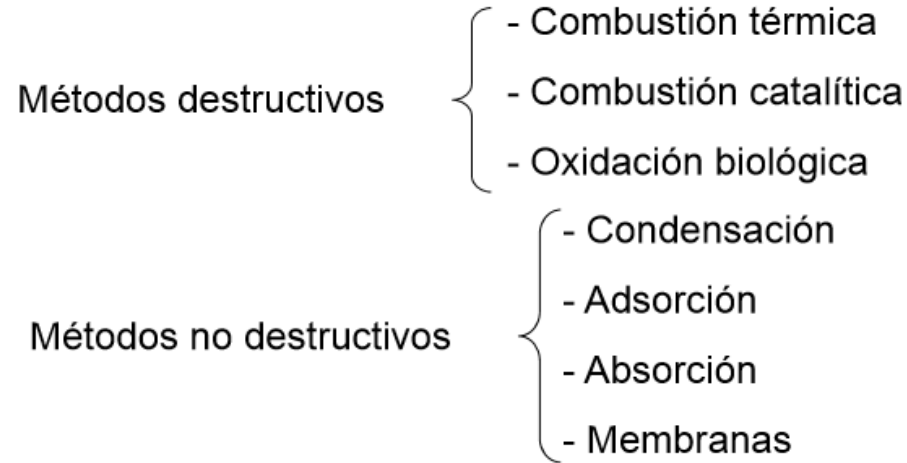
- Catalizadores a base de metales nobles
metales como el Pt o el Pd sobre partículas de alúmina (Al_2O_3)
- Catalizadores de óxidos metálicos
óxidos de V, Ti, Mo, pentóxido de vanadio (V_2O_5)
- Zeolitas
aluminosilicatos de calcio donde parte del calcio se sustituye por Cu o Fe
Son baratos pero necesitan mayor cantidad de reductor (NH_3)







3.9.1. Compuestos orgánicos volátiles y olores



Tecnologías destructivas

Tecnología	Rango de concentración (ppm)	Rango de capacidad (Nm ³ /h)	Eficacia (%)	Productos obtenidos
Combustión térmica	20-2.000	1.000-80.000	95-99,9	Productos de combustión
Combustión catalítica				
Oxidación biológica	5 -2.000	1.000-200.000	70-95	Productos de oxidación Biomasa

Tecnologías no destructivas

Tecnología	Rango de concentración (ppm)	Rango de capacidad (m³/h)	Eficacia (%)	Productos obtenidos
Adsorción	200-5.000	100-100.000	80-95	Adsorbente contaminado Productos orgánicos
Absorción	200-20.000	50-500.000	80-99	Partículas capturadas Aguas residuales
Condensación	>500	100-100.000	50-95	Productos orgánicos
Membranas	>5000	100-10.000	90-99	Productos orgánicos

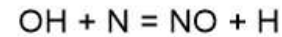
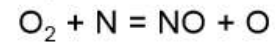
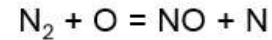
La eliminación de olores puede también conseguirse mediante la atomización en espacios abiertos de compuestos químicos (ácidos orgánicos y esteres)

3.9.2.- Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Mecanismos de formación

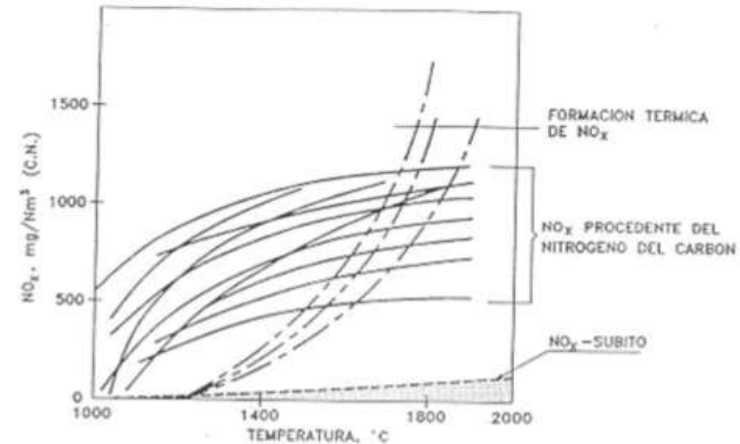
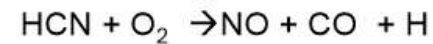
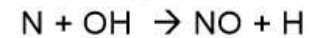
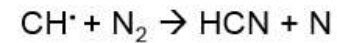
- A partir de N₂ y O₂ del aire a alta temperatura (Mecanismo de Zeldovich)

Importante a T > 1500 °C



- A partir del nitrógeno contenido en el combustible
A cualquier temperatura y régimen de mezcla
- A partir de radicales derivados de la combustión

Importante en zonas ricas en combustible



Resumen medidas primarias y secundarias

La baja solubilidad en agua del NO hace que los procesos de absorción no sean adecuados para su eliminación

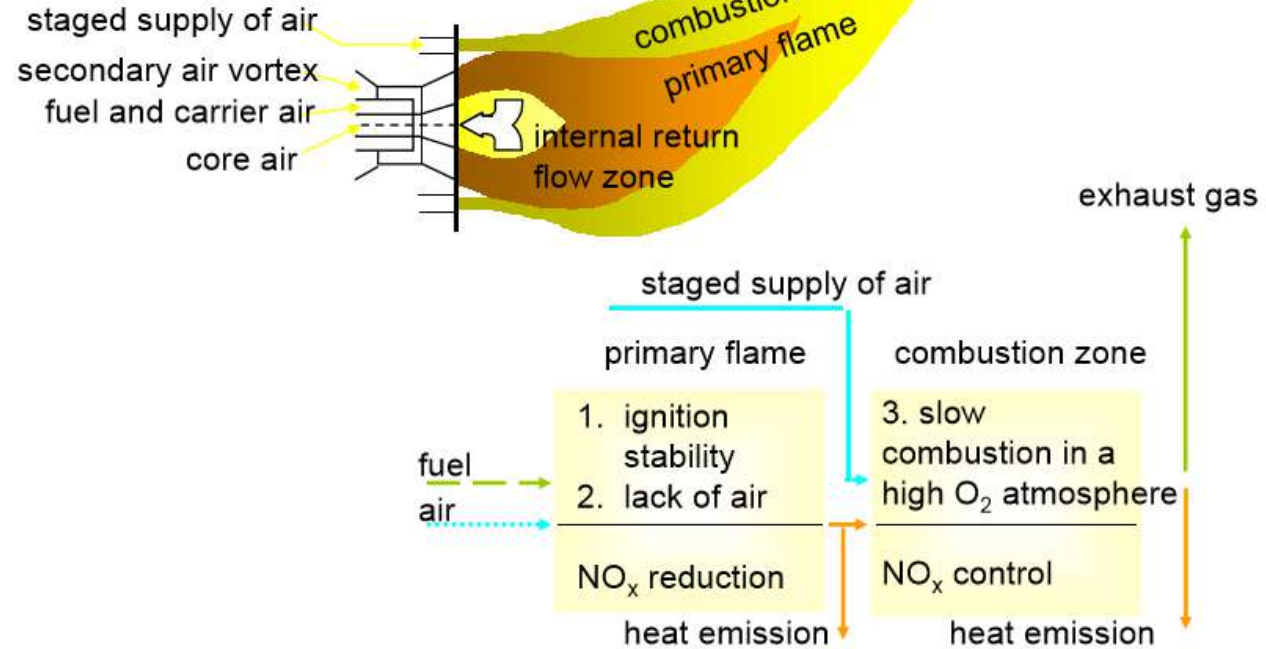
Medidas primarias (evitar la formación)

- Reducir precalentamiento del aire de combustión
- Reducir el exceso de aire
- Introducción de aire/combustible por etapas en el horno o con quemadores de bajo NO_x
- Recirculación de parte de los gases de escape

Medidas secundarias

- Reducción selectiva con NH₃/Urea no catalítica (RSNC o SNCR)
- Reducción selectiva con NH₃/Urea catalítica (RSC o SCR)
- Reducción no selectiva en catalizador (ej: catalizador 3 vías)

Quemadores de bajo NO_x



Método	Rendimiento	Aplicaciones
Reducción Selectiva Catalítica	80-95 %	Se emplea en turbinas de gas. Se emplea también con fuel oil, carbón y residuos
Reducción Selectiva No Catalítica	30-50 %	No puede emplearse en turbinas de gas
Modificaciones de combustión	10-50 %	El comportamiento depende mucho del proceso en el que se aplique
➤ Recirculación de gases		
➤ Combustión escalonada		
➤ Quemadores de bajo NO_x		

3.9.3.- Óxidos de Azufre (SO_x)

Tipo de proceso	Reactivos	Eficacia (%)	Producto final
Procesos Secos			
Sorbente añadido en el gas efluente	Cal o caliza pulverizadas	60	CaSO ₃ /CaSO ₄
Sorbente añadido en lecho fluidificado	Cal, caliza o dolomía pulverizadas	95	CaSO ₃ /CaSO ₄ MgSO ₃ /MgSO ₄ cenizas
Procesos Semisecos			
Absorción en torre de pulverización	Suspensión acuosa de cal, caliza o sosa	95	CaSO ₃ /CaSO ₄ / NaSO ₄
Procesos Húmedos			
Absorción con cal	Suspensión acuosa de cal o caliza	95-97	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Proceso al doble álcali	Disolución de hidróxido sódico+ disolución de cal o caliza	95	CaSO ₃ /CaSO ₄
Proceso al Citrato	Disolución de Citrato sódico	95	Azufre elemental
Proceso con óxido magnésico	Disolución de óxido magnésico	95	MgO+SO ₂

..... Gases halogenados ácidos (HCl y HF)

Se eliminan en los lavadores de SO_x . El rendimiento de eliminación de HCl varía de 87-97 % y el de HF de 43-97%.

En la desulfuración semihúmeda también se eliminan estos gases con parecidos rendimientos.

En los procesos RSC y RSNC estos gases pueden reaccionar con NH_3 . El cloruro amónico es sólido a $T < 350^\circ\text{C} \rightarrow$ nieblas

3.9.5.- Ácido sulfhídrico (H_2S)

1. Paso del gas por una columna rellena con limaduras de hierro. Esta solución es válida para gas de vertedero o de biometanizadores en pequeños caudales.
2. Adsorción con carbón activo
3. Membranas
4. Absorción (tratamiento habitual)
 - a) Solución acuosa alcalina
 - b) Soluciones acuosas oxidantes (hipoclorito sódico, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro)
 - c) Soluciones acuosas con alcanolaminas

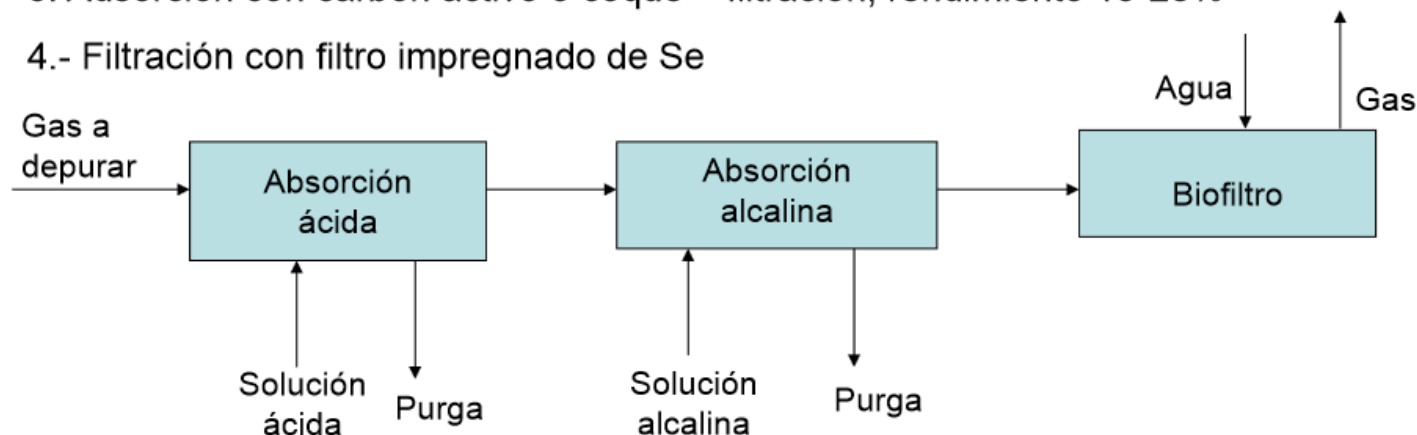
3.9.6.- Amoníaco (NH_3)

La eliminación de amoníaco puede hacerse mediante absorción con rendimiento $> 80\%$

1. Agua
2. Soluciones acuosas ácidas

3.9.7.- Metales

1. Absorción para eliminar SO_x , rendimiento 30-50 %
2. Proceso semiseco para eliminar SO_x , rendimiento 30-85%
3. Adsorción con carbón activo o coque + filtración, rendimiento 13-20%
- 4.- Filtración con filtro impregnado de Se



Esquema de tratamiento de gases procedentes de plantas de tratamiento de residuos
(aire + amoníaco + sulfhídrico + COV)

● 3.10 Control de las emisiones fugitivas/difusas

Emisiones industriales de focos puntuales y no puntuales en equipos y métodos asociados con el transporte, manipulación y almacenamiento.

Las emisiones difusas/fugitivas están en la frontera de contextos como salud laboral, prevención y mitigación de escapes, calidad de aire, asignación de fuentes e identificación de impacto ambiental.



Control

- Almacenamiento: limitar altura, velocidad camiones, humectar, pantallas perimetrales, silos cerrados, etc.



- Transporte: cubrir camiones, asegurar estanqueidad cierres, asfaltado de vías, lavado de vehículos, limpieza zonas de tránsito, etc.



- Producción: cerramiento naves, altura mínima de descargas, válvulas, bombas, juntas de mejor diseño, mantenimiento correctivo

