

Trabajo Fin de Máster

Máster en Ingeniería Ambiental

Estudio del Estado del Arte de las Tecnologías de Desulfuración mediante Inyección de Absorbente Seco. Evaluación del Retrofitting en una Central Térmica.

Autor: Sandra Curiel Alegre

Tutor: Francisco Javier Gutiérrez Ortiz

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2017



Trabajo Fin de Máster
Máster en Ingeniería Ambiental

**Estudio del Estado del Arte de las
Tecnologías de Desulfuración mediante
Inyección de Absorbente Seco. Evaluación
del Retrofitting en una Central Térmica.**

Autor:
Sandra Curiel Alegre

Tutor:
Prof. Dr. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz
Profesor titular

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2017

Trabajo Fin de Máster: Estudio del Estado del Arte de las Tecnologías de Desulfuración mediante Inyección de Absorbente Seco. Evaluación del Retrofitting en una Central Térmica.

Autor: Sandra Curiel Alegre

Tutor: Francisco Javier Gutiérrez Ortiz

El tribunal nombrado para juzgar el Trabajo arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdo otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2017

El Secretario del Tribunal

“Lo que sabemos es una gota de agua, lo que ignoramos es un océano.”

Isaac Newton

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a todos mis profesores de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla, por permitirme cursar el Máster en Ingeniería Ambiental, y formarme en hacer de este mundo un mundo más limpio. También a mi tutor el Dr. Francisco Javier Gutiérrez Ortiz, por su comprensión, dedicación y tiempo.

Quiero dar las gracias a mis padres, Javi y Celia, y a mi hermano Iván, que siempre me han apoyado en cada una de mis decisiones y han aportado su granito de arena para que consiga mis objetivos. A Miguel, que ha estado en cada momento de esta etapa a mi lado, como mi apoyo incondicional. A mis tíos, Ramón y Ángel, porque ellos confían más en mis capacidades que yo misma. Y por último a mis abuelos, Seve y Mili, porque con la palabra abuelos ya lo dejo todo claro.

A todos ellos, muchas gracias de corazón por hacer posible que cierre una etapa más de mi formación.

RESUMEN

El Trabajo Fin de Máster que se presenta a continuación recoge un estudio del estado del arte de las tecnologías de desulfuración, centrándose en aquellas que se basan en la inyección de absorbente seco. Otro de los objetivos principales es la evaluación tecno-económica del retrofitting en una central térmica, para lo cual se tomará una central térmica de carbón modelo.

En primer lugar, se realiza un estudio de la problemática medioambiental y de la legislación aplicable en materia de emisiones gaseosas, y se proporcionan los valores límites de emisión que debe cumplir la central térmica modelo.

Luego, se realiza el estudio del estado del arte de todas las tecnologías de desulfuración existentes y, a continuación, se desarrolla un estudio centrado en las tecnologías de desulfuración mediante inyección de absorbente seco.

A continuación, se hace un estudio de los tipos de absorbentes más económicos y con alta disponibilidad que se pueden utilizar para la desulfuración mediante inyección de absorbente seco, haciendo un análisis específico de cada uno de los absorbentes.

El trabajo recoge también todos los equipos necesarios para la técnica de desulfuración elegida, así como una elección de los equipos más apropiados. Por último, se realiza un estudio económico para el retrofitting en el que se observen los costes asociados a la instalación de los equipos y su puesta en marcha, además de la comparativa con otras tecnologías de desulfuración.

ABSTRACT

The final project of the Master Degree presented below contains a study of the state of the art of desulfurization technologies, focusing on the desulfurization by injection of dry absorbent. Another of the main objectives is the evaluation of retrofitting in a thermal power plant, using model coal-fired power plant.

Firstly, a study of the environmental issues and the applicable legislation on gaseous emissions is carried out, providing the emission limit values to be satisfied by a model coal-fired power plant.

Next, the state of the art study of all the existing desulfurization technologies is performed, and then focus on a more specific study of the desulfurization technologies by dry absorbent injection.

Then, a study of the most economical and highly available types of absorbents that can be used for desulfurization by injection of dry sorbent is made, giving a specific analysis of each absorbent.

The project also includes all the equipment needed for the chosen desulfurization technologies, as well as a choice of the most appropriate equipment. Finally, an economic study for retrofitting is carried out, in that the costs associated with the installation of the equipment and its commissioning is obtained, which is compared with other desulfurization technologies. An example of by-product utilization is also included, to obtain an extra benefit from flue gas desulfurization.

ÍNDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Problemática medioambiental.....	3
1.1.1.	Los óxidos de azufre y su origen.....	4
1.1.2.	Efectos, daños y consecuencias del SO ₂	5
1.2.	Objetivos y alcance del TFM.....	5
1.2.1.	Objetivos.....	6
1.2.2.	Alcance del TFM.....	6
1.3.	Marco legislativo.....	7
1.4.	Valores límite de emisión (VLE) de SO ₂	7
1.4.1.	Cálculo de los valores límite de emisión.....	9
1.4.2.	Características a cumplir.....	9
1.4.3.	Control de las emisiones.....	10
1.4.4.	Cumplimiento de los valores límite de emisión.....	11
1.4.5.	Índice mínimo de desulfuración.....	11
1.4.6.	Aplicación de las Mejores Tecnologías Disponibles (BAT).....	12
1.5.	Control de los óxidos de azufre.....	14
1.5.1.	Medidas primarias.....	15
1.5.2.	Medidas secundarias.....	15
1.5.3.	Procesos regenerativos.....	16
1.5.4.	Procesos no regenerativos.....	16
2.	TÉCNICAS DE DESULFURACIÓN.....	17
2.1.	Procesos Húmedos.....	19
2.1.1.	Procesos Wellman-Lord.....	20
2.1.2.	Procesos DESONOX.....	21
2.1.3.	Procesos con cal/caliza.....	22
2.1.4.	Procesos con amoníaco.....	23
2.1.5.	Procesos con agua de mar.....	24
2.1.6.	Procesos basados en magnesio.....	25
2.2.	Procesos semihúmedos/semisecos.....	26
2.2.1.	Absorción en Spray-Dryers.....	28
2.3.	Procesos secos.....	29

2.3.1.	Proceso con carbón activo	30
2.3.2.	Inyección de absorbente en el hogar (FSI)	31
2.3.3.	Inyección de absorbente en conducto (DSI).....	32
2.3.4.	Inyección híbrida de absorbente	33
2.3.5.	Depuración seca en lecho fluido circulante (LFC).....	34
2.4.	Valores para la reducción de emisiones de SO ₂	35
2.4.1.	Análisis indicativo de carbones habituales.....	36
3.	DESULFURACIÓN SECA MEDIANTE INYECCIÓN DE ABSORBENTE.....	37
3.1.	Inyección de absorbente en el hogar de la caldera (FSI)	39
3.1.1.	Técnica FSI estándar.....	42
3.1.2.	Con humidificación posterior (LIFAC).....	43
3.2.	Inyección de absorbente en el economizador de la caldera (ESI).....	44
3.3.	Inyección de absorbente en los conductos (DSI)	45
3.3.1.	Proceso DSI modificado.....	49
3.3.2.	Proceso Hypas Sorbent Injection (HSI).....	51
3.4.	Inyección híbrida de absorbente	52
3.5.	Depuración seca en lecho fluido circulante (LFC).....	52
3.6.	Aprovechamiento de subproductos	54
4.	TIPOS DE ABSORBENTES	59
4.1.	Óxido de calcio (CaO).....	62
4.2.	Hidróxido de calcio (Ca(OH) ₂).....	63
4.3.	Carbonato de calcio (CaCO ₃)	67
4.4.	Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃)	67
4.5.	Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	70
4.6.	Trona (Na ₃ (HCO ₃)(CO ₃)·2H ₂ O)	71
5.	ESTUDIO TECNO-ECONÓMICO PARA EL RETROFITTING	75
5.1.	Equipos integrados en la inyección de absorbente seco en conductos	77
5.1.1.	Caldera	80
5.1.2.	Precalentador de aire.....	81
5.1.3.	Dispositivo de inyección de absorbente	82
5.1.4.	Equipo de separación de partículas	86
5.1.5.	Sistema de almacenamiento y transporte de sólido	87
5.1.6.	Chimenea.....	88
5.2.	Características de la central térmica	88

5.3.	Análisis de costes de instalación y operación de los equipos de desulfuración	91
5.3.1.	Antecedentes.....	91
5.3.2.	Coste de inversión asociado a los equipos.....	96
5.3.3.	Coste de operación	106
5.4.	Análisis del coste total	110
5.4.1.	Costes fijos.....	111
5.4.2.	Costes de operación.....	112
5.4.3.	Coste total	112
5.5.	Coste específico desulfuración.....	113
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	117
6.1.	Referencias bibliográficas	119
6.2.	Referencias legislativas.....	123
	ANEXOS	125
	ANEXO I: Emisiones a la atmósfera de las centrales de combustión alimentadas con carbón o lignito.....	127
	ANEXO II: Nivel de emisión de SO ₂ en algunas instalaciones de combustión	132
	ANEXO III: Análisis de costes asociado al consumo de reactivo Ca(OH) ₂	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Furnace Sorbent Injection (Eurelectric, 2006).	43
Figura 2: Inyección de absorbente en el hogar con humidificación posterior. (Aranda, 2014). .	44
Figura 3: Inyección de absorbente en el economizador de la caldera (Aranda, 2014).	45
Figura 4: Duct Sorbent Injection (Eurelectric, 2006).	46
Figura 5: Proceso modificado de DSI (Eurelectric, 2006).	50
Figura 6: Hypas Sorbent Injection (Aranda, 2014).	51
Figura 7: Desulfuración seca en lecho fluido circulante (Srivastava R. et al., 2000).	53
Figura 8: Efecto de la recirculación del absorbente (Gutiérrez Ortiz y Ollero, 2008).	65
Figura 9: Efecto de la humedad relativa del absorbente (Gutiérrez Ortiz y Ollero, 2008).	66
Figura 10: Sensibilidad de eliminación de SO ₂ según el tamaño de partícula (Wu et al., 2004). 69	
Figura 11: Sensibilidad de eliminación de SO ₂ según la relación molar Na/S (Wu et al., 2004)..	70
Figura 12: Inyección de absorbente en conducto (Elaboración propia).	79
Figura 13: Precalentador de aire tubular, de tipo vertical (Fernández, 2000).	82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Valores límite de emisión de SO ₂ de instalaciones Tipo 2.....	8
Tabla 2: Valores límite de emisión de SO ₂ de instalaciones Tipo 3.....	9
Tabla 3: Índice mínimo de desulfuración de SO ₂ de instalaciones Tipo 1 y 2.	12
Tabla 4: Índice mínimo de desulfuración de SO ₂ de instalaciones Tipo 3.....	12
Tabla 5: Valores límite de emisión de SO ₂ para instalaciones con BAT.	14
Tabla 6: Análisis indicativo de carbones habituales (Eurelectric, 2006).	36
Tabla 7: Datos mineralógicos semicuantitativos (Bigham et al., 2005).	56
Tabla 8: Propiedades generales del óxido de calcio.	63
Tabla 9: Propiedades generales del hidróxido de calcio.	64
Tabla 10: Propiedades generales del carbonato de calcio.	67
Tabla 11: Propiedades generales del bicarbonato de sodio.	68
Tabla 12: Propiedades generales del carbonato de sodio.	71
Tabla 13: Propiedades generales del sesquicarbonato de sodio.....	71
Tabla 14: Datos de la central (I).	77
Tabla 15: Datos de la central (II).	78
Tabla 16: Datos de la central (III).	78
Tabla 17: Composición del carbón de la central térmica.	89
Tabla 18: Emisiones de la central térmica.....	90
Tabla 19: Principales técnicas de control para SO ₂ (ICAI, 2007), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).....	92
Tabla 20: Características de la desulfuración mediante inyección de absorbente (ELSAM, 1995).	93
Tabla 21: Costes de la desulfuración mediante inyección de absorbente (ELSAM, 1995), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).	93
Tabla 22: Evaluación económica de la desulfuración mediante inyección de absorbente con ESP y FM (ELSAM, 1995).	94
Tabla 23: Coste de inversión de la desulfuración mediante inyección de absorbente con ESP y FM (ELSAM, 1995), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).	94
Tabla 24: Costes anuales de eliminación de SO ₂ según los efectos de carga y vida operativa de la planta (Rohan et al., 2000).	95

Tabla 25: Costes anuales de eliminación de SO ₂ según los efectos de carga y vida operativa de la planta (Rohan et al., 2000), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).	95
Tabla 26: Emisión de SO ₂ anual de la central.....	96
Tabla 27: Consumo anual de Ca(OH) ₂ para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.....	97
Tabla 28: Consumo horario de agua para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.....	100
Tabla 29: Coste total de inversión asociado al precio de compra de los equipos.	106
Tabla 30: Coste anual de Ca(OH) ₂ para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.....	108
Tabla 31: Precio agua uso no doméstico €/m ³ (Emasesa S.A., 2016).	109
Tabla 32: Costes fijos desulfuración mediante inyección de absorbente seco.	111
Tabla 33: Costes fijos desulfuración mediante inyección de absorbente seco.	112
Tabla 34: Coste total desulfuración mediante inyección de absorbente seco.....	112
Tabla 35: Cálculo del SO ₂ eliminado por caudales y medio (kg SO ₂ eliminado/año).....	115

TABLAS EN LOS ANEXOS

Tabla A 1: Emisiones (concentración) a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con carbón (Eurelectric, 2006).	128
Tabla A 2: Emisiones específicas a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con carbón (Eurelectric, 2006).	129
Tabla A 3: Emisiones a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con lignito (Eurelectric, 2006).....	130
Tabla A 4: Emisiones específicas a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con lignito (Eurelectric, 2006).	131
Tabla A 5: Nivel de emisión de SO ₂ en algunas instalaciones de combustión (Eurelectric, 2006).	132
Tabla A 6: Incremento de eficiencias de eliminación de SO ₂ con la RR y la Ca/S.	133
Tabla A 7: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=0.	134
Tabla A 8: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=1.	134
Tabla A 9: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=2.	135
Tabla A 10: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=3.	135
Tabla A 11: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=4.	136
Tabla A 12: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=5.	136
Tabla A 13: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=6.	137

Tabla A 14: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=7.	137
Tabla A 15: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=8.	138
Tabla A 16: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=9.	138
Tabla A 17: SO ₂ eliminado y emitido para una RR=10.	139

1. INTRODUCCIÓN

Es necesaria la búsqueda de la técnica más apropiada para resolver el problema atmosférico que se plantea al emitir sustancias contaminantes. El objeto del presente TFM es eliminar los óxidos de azufre, concretamente SO_2 , en centrales existentes.

En muchos casos, como las emisiones no tienen valores que sobrepasen los límites de manera excesiva, no se suele optar por la aplicación de una desulfuración. Pero la desulfuración por inyección de absorbente seco en conductos al tener unos costes de inversión tan bajos puede ser un factor fundamental para su elección y, sobre todo considerando que la normativa de emisiones es cada vez más restrictiva.

Por lo tanto, se tendrán en cuenta todos los factores que influyan la resolución del problema y se harán los cálculos necesarios para realizar un estudio tecno-económico. Asociado a la evaluación de un retrofitting en una central térmica de carbón pulverizado.

1.1. Problemática medioambiental

El gran consumo de energía propio de la sociedad industrializada es la principal causa de la contaminación atmosférica. Por lo tanto, la contaminación atmosférica y su impacto dependerán de:

- Las tendencias mundiales de abastecimiento de energía.
- Las medidas mundiales tomadas para proteger la atmósfera.

Además, se espera que los niveles de emisión de SO_2 se incrementen alrededor de un 38 % en el 2030 (Pretorius et al., 2015).

La presencia de azufre en el combustible usado en hornos y calderas, hace que se produzcan emisiones de óxidos de azufre. En el caso de los combustibles fósiles, el azufre que contienen está en forma de sulfuros inorgánicos o de compuestos orgánicos. En el carbón, más concretamente, el azufre está presente en forma de azufre pirítico y de azufre orgánico, así como de sales de azufre y de azufre elemental.

En la atmósfera, el dióxido de azufre es convertido parcialmente en trióxido de azufre debido a procesos oxidativos y fotoquímicos. Cuando se unen trióxido de azufre y vapor de agua se produce ácido sulfúrico, aquí surge la problemática de las lluvias ácidas en la superficie de la tierra y en las masas de agua, debido a los aerosoles ácidos que puedan depositarse en forma de precipitaciones (Garcés y Hernández, 2004). Aunque las lluvias ácidas no sólo se deban a este ácido, se dice que este es la principal fuente.

Efectos de la lluvia ácida:

- Acidificación de fuentes naturales de agua.
- Desmineralización del suelo.
- Lixiviación de los nutrientes de la tierra.

- Aumento de la corrosión de los materiales.
- Reducción de la visibilidad atmosférica.

1.1.1. Los óxidos de azufre y su origen

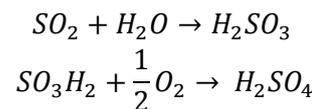
Los óxidos de azufre (SO_x) son contaminantes primarios, porque se emiten a la atmósfera directamente desde las fuentes (Stern, 2014). Estos contaminantes primarios aparecen como resultado de actividades desarrolladas por las personas, como pueden ser la combustión de combustibles fósiles, la fundición de minerales que contienen azufre y de otros procesos industriales. Estos contaminantes primarios pueden aparecer en forma de dióxido de azufre (SO_2) o de trióxido de azufre (SO_3), aunque el primero es el que se emite en mayor cantidad (Orozco et al., 2004).

Durante la combustión del carbón en las centrales térmicas, la mayoría de los óxidos de azufre que se generan se encuentran en forma de dióxido de azufre (SO_2) (Prieto, 2000). Es importante esa fuente de emisión debido a que poco más del 50% del total de las emisiones de SO_2 proviene de emisiones naturales (Orozco et al., 2004).

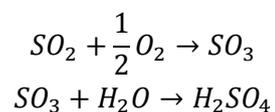
Debido a que la combustión de combustibles fósiles produce grandes cantidades de SO_2 se producen problemas en el ecosistema, aunque la cantidad de este contaminante se encuentra en porciones relativamente pequeñas en la atmósfera (Glassman et al., 2014).

Cuando el SO_2 gaseoso se combina con agua líquida, se forma una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que es el principal responsable del efecto de la lluvia ácida, junto con el ácido nítrico (HNO_3).

Las reacciones que se dan son las siguientes:



El SO_2 puede oxidarse en la atmósfera formando SO_3 . Este gas tiene una elevada afinidad por el vapor de agua, en la forma:



Por tanto, es necesario recurrir a los equipos de control para las emisiones de óxidos de azufre.

La tecnología utilizada en los equipos industriales tiene una fuerte incidencia en las emisiones finales y, en muchos casos, es imposible alcanzar valores aceptables de emisiones, por lo que se necesita incluir un equipo que sea capaz de captar el contaminante específico antes de que éste sea emitido a la atmósfera (Fernández, 2000).

1.1.2. Efectos, daños y consecuencias del SO₂

Raja et al. (2006), Wang et al. (2004) y Stern (2014) enumeran los efectos de la emisión a la atmósfera de los óxidos de azufre en los siguientes apartados.

Efectos sobre la salud

El SO₂ puede producir bronco-constricciones a varias especies de animales, incluyendo al hombre, cuando se encuentra en concentraciones mayores o iguales a 5 ppm.

Según la Organización Mundial de la Salud (2005), se recomienda que no se supere una concentración de SO₂ de 500 µg/m³ durante periodos con una duración media de 10 minutos. Como la exposición breve al SO₂ depende en gran medida de la naturaleza de las fuentes locales y de las condiciones meteorológicas, no es posible aplicar un factor sencillo para estimar los valores durante periodos de tiempo más prolongados, como por ejemplo una hora.

Efectos en la visibilidad

Las partículas en suspensión en la atmósfera reducen el rango visual al dispersar y absorber la luz. La neblina atmosférica que aparece se debe a la formación de aerosoles resultantes de las reacciones fotoquímicas entre el SO₂, las partículas, los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos presentes en la atmósfera. Aquí se producen unas gotitas de niebla de ácido sulfúrico (H₂SO₄) debido a una serie de reacciones fotoquímicas, y estas dispersan la luz. Los aerosoles de ácido sulfúrico y otros sulfatos constituyen del 5 al 20% de las partículas en suspensión en el aire urbano, por lo que contribuyen significativamente a la reducción de la visibilidad.

Efectos sobre los materiales

Los compuestos de azufre ocasionan un gran daño a diferentes tipos de materiales. Los óxidos de azufre normalmente aceleran la corrosión de metales al formar ácido sulfúrico, ya sea en la atmósfera o en la superficie del metal. Este efecto corrosivo se ve potenciado por la presencia de este ácido en la composición de las lluvias ácidas. Se pueden observar sus efectos fácilmente en los materiales de construcción de los edificios, así como en el medio natural, por ejemplo, en los bosques.

1.2. Objetivos y alcance del TFM

Los últimos datos que se recogen en el Libro de la Energía de España (2015), muestran que la demanda final de energía eléctrica en 2015 fue de 228.837 GWh, con aumento del 1,2% respecto al año 2014 (Libro de la Energía en España, 2015). Este aumento se debe a la evolución de la actividad económica, en particular de la industria. Por lo tanto, debido a esta creciente demanda de energía tanto nacional como mundial, y a la necesidad

estratégica de diversificar las fuentes de energía, son necesarias las centrales térmicas que utilizan como combustible el carbón.

Estas centrales generan gases contaminantes (entre ellos los óxidos de azufre) debido a la combustión del carbón, de modo que para hay que actuar para que no todos ellos sean emitidos a la atmósfera, suponiendo un daño irreparable en esta.

1.2.1. Objetivos

El objetivo principal es eliminar SO₂ del modo más eficiente y económico posible en una central térmica existente, y encontrar los mejores absorbentes para desulfuración mediante inyección de absorbente seco, mediante un estudio tecno-económico. Debe tenerse en cuenta que la central térmica existente utiliza como combustible el carbón pulverizado y seco.

Se deben conocer todas las opciones de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conducto, así como los posibles absorbentes a utilizar, teniendo en cuenta sus ventajas, desventajas, costes y rendimiento de desulfuración.

Otros objetivos a conseguir:

- Reducir los residuos con el objetivo de conseguir el residuo cero.
- Maximizar la fiabilidad en el proceso.
- Conseguir un bajo consumo energético del retrofitting.

Para cumplir los objetivos, hay que conocer la legislación aplicable tanto en Europa como en España en materia de emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Además, se deben cumplir los límites que esta legislación imponga.

A su vez, es necesario demostrar la aplicabilidad de la técnica en centrales existentes. En este sentido, se realizará una evaluación tecno-económica del retrofitting.

1.2.2. Alcance del TFM

El alcance del proyecto es el estudio del estado del arte de las tecnologías de desulfuración, haciendo especial hincapié en las tecnologías de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conducto.

También, se realizará un estudio tecno-económico que contabiliza los equipos necesarios para realizar el retrofitting y su coste de inversión asociado, así como los costes de operación entre los que se encuentran el coste del absorbente usado y el coste energético.

1.3. Marco legislativo

En la actualidad el control de las emisiones de SO₂ es necesario y está legislado, sobre todo en los países más desarrollados industrialmente. Aunque ya en 1956 se elaboró en Reino Unido la primera legislación referente a la contaminación medioambiental, la “Clean Air Act”, que se redactó después del desastre de la Gran Niebla en Londres (1952), en Europa su control se hizo necesario a partir de la década de los 80, debido a que en entornos urbanos se alcanzaron elevadas concentraciones de SO₂ provenientes de instalaciones de combustión, tanto industriales como domésticas.

En Estados Unidos, por ejemplo, el gasto industrial en investigación y desarrollo para la reducción de la contaminación se disminuyó apreciablemente durante el período entre 1973 y 1998, debido a los cambios realizados en las políticas ambientales; aumentándose este gasto industrial una vez se firmaron leyes más restrictivas (Grover, D., 2016).

Teniendo en cuenta que el tipo de instalación estudiada es una central térmica que usa como combustible el carbón, la legislación nacional aplicable en el marco medioambiental para el control de los contaminantes atmosféricos será la siguiente:

- Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.
- Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

A su vez, también será aplicable la siguiente legislación europea:

- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)

Se deberá seguir esta legislación para cumplir con los valores límites de emisión correspondientes. Estos límites se aplicarán a las instalaciones de combustión cuya potencia térmica nominal total se igual o superior a 50 MWt, cualquiera que sea el tipo de combustible que utilicen, debido a que se trata de grandes instalaciones de combustión. Esta normativa la deben cumplir tanto las grandes instalaciones de combustión nuevas como las ya existentes.

1.4. Valores límite de emisión (VLE) de SO₂

Se entiende como valor límite de emisión (VLE) a la cantidad admisible de una sustancia contenida en los gases residuales de la instalación de combustión que pueda ser

expulsada a la atmósfera durante un período determinado; se determinará en masa por volumen de los gases residuales, expresado en mg/Nm^3 , entendiéndose el contenido en oxígeno por volumen en el gas residual del 3% en el caso de combustibles líquidos y gaseosos, del 6% en el caso de combustibles sólidos y del 15% en el caso de las turbinas de gas.

Según la Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) y el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación, los valores límites de emisión (mg/Nm^3) de SO_2 para las instalaciones de combustión que utilicen combustibles sólidos o líquidos con excepción de las turbinas de gas y los motores de gas serán los siguientes:

Instalaciones Tipo 1:

Son aquellas instalaciones de combustión que, usando combustibles sólidos, obtuvieron su permiso antes del 27 de noviembre de 2002 o cuyos titulares presentaron una solicitud completa de permiso antes de dicha fecha, y se pusieron en funcionamiento antes del 27 de noviembre de 2003. Además, no debe tener más de 1500 horas de funcionamiento anuales como media móvil calculada en un periodo de cinco años.

Valor límite de emisión de $\text{SO}_2 \rightarrow 800 \text{ mg}/\text{Nm}^3$.

Instalaciones Tipo 2:

Son aquellas instalaciones de combustión a las cuales se ha concedido permiso antes del 7 de enero de 2013, o para las que los titulares han presentado una solicitud completa antes de dicha fecha, con la condición de que dichas instalaciones hayan entrado en funcionamiento antes del 7 de enero de 2014. Este tipo de instalaciones deberán cumplir los valores límite de emisión de SO_2 que se aparecen en la Tabla 1.

Potencia térmica nominal total (MWt)	Valor límite de emisión de SO_2 (mg/Nm^3)			
	Hulla, lignito y demás combustibles sólidos	Biomasa	Turba	Combustibles líquidos
50 – 100	400	200	300	350
100 – 300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

Tabla 1: Valores límite de emisión de SO_2 de instalaciones Tipo 2.

Instalaciones Tipo 3:

Son aquellas instalaciones que no estén incluidas en el tipo de instalaciones anteriores, y deben cumplir los valores límite de emisión de SO₂ de la Tabla 2.

Esta tabla también será aplicable a las instalaciones de combustión Tipo 2 que pretendan continuar su funcionamiento a partir del 1 de enero de 2024, debido a que tendrán la consideración de nuevas.

Potencia térmica nominal total (MWt)	Valor límite de emisión de SO ₂ (mg/Nm ³)			
	Hulla, lignito y demás combustibles sólidos	Biomasa	Turba	Combustibles líquidos
50 – 100	400	200	300	350
100 – 300	200	200	300 250 (CLF) ¹	200
> 300	150 200 (CLFC/CLFP) ²	150	150 200 (CLF)	150

Tabla 2: Valores límite de emisión de SO₂ de instalaciones Tipo 3.

1.4.1. Cálculo de los valores límite de emisión

Todos los valores límite de emisión de SO se calcularán en las siguientes condiciones:

- Temperatura: 273,15 K.
- Presión: 101,3 kPa.
- Porcentaje normalizado de O₂ del 6% en base seca en el caso de combustibles sólidos como es el carbón.

1.4.2. Características a cumplir

Deberá controlarse la emisión de los gases residuales de las centrales térmicas de combustión mediante a la instalación de una chimenea que contenga uno o más conductos y cuya altura se calculará de manera que salvaguarde la salud humana y el medio ambiente (Ley 16/2002, de 1 de julio).

¹ CLF: Combustión en lecho fluidizado.

² CLFC: Combustión en lecho fluidizado circulante. / CLFP: Combustión en lecho fluidizado a presión.

Los valores límite de emisión, así como los índices mínimos de desulfuración, se aplicarán a las emisiones de toda chimenea común, en función de la potencia térmica nominal total del conjunto de la instalación de combustión, y no sólo de las chimeneas individuales de las que disponga.

1.4.3. Control de las emisiones

Según lo establecido en el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, el control de las emisiones de SO₂ se debe hacer del siguiente modo:

- La concentración de SO₂ se medirá en continuo en los gases residuales procedentes de instalaciones de combustión con una potencia térmica nominal total igual o superior a 100 MWt. Para las centrales térmicas de carbón pulverizado se incluirá la medida del contenido de O₂, la temperatura y la presión de los gases residuales.
- El Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno Español, podrá decidir no exigir la medición en continuo de la concentración de SO₂ en las instalaciones de combustión con un periodo de vida inferior a 10.000 horas de actividad.
- En las instalaciones de combustión donde no se exija la medición en continuo de SO₂, se requerirán mediciones al menos una vez cada seis meses. También podrán utilizarse otros procedimientos verificados y aprobados por el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno Español (normas CEN pertinentes, normas ISO u otras normas nacionales o internacionales).
- Los sistemas de medición automáticos estarán sujetos a control por medio de mediciones paralelas con los métodos de referencia, al menos una vez al año.
- El Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno Español fijará la ubicación de los puntos de medición y muestreo que deberán utilizarse para el control de emisiones.
- Los valores de los intervalos de confianza del 95% de cualquier medición, determinados para los valores límite diarios, no superarán el 20% del límite de SO₂.
- Los valores medios validados horarios y diarios se determinarán a partir de los valores medios horarios válidos medidos, una vez sustraído el valor del intervalo de confianza, y se invalidarán los días en que más de tres valores medios horarios sean inválidos debido al mal funcionamiento o mantenimiento del sistema de medición automático.

1.4.4. Cumplimiento de los valores límite de emisión

Según lo establecido en el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, el cumplimiento de los valores límite de emisión de SO₂ se debe realizar del siguiente modo:

Mediciones en continuo

- Ningún valor medio mensual debe rebasar los valores límite de emisión, estos se obtienen de los valores medios diarios validados.
- Ningún valor medio diario debe rebasar el 110% de los valores límite de emisión.
- El 95% de los valores medios horarios validados del año no debe superar el 200% de los valores límites de emisión.
- En el caso de que se trate de instalaciones de combustión compuestas sólo por calderas que utilicen como combustible el carbón, con una potencia térmica inferior a 50 MWt, ningún valor medio diario debe rebasar el 150% de los valores límite de emisión.

Mediciones no continuas

En los casos en que no se exijan mediciones en continuo se cumplirán los valores límite de emisión cuando los resultados de cada una de las series de mediciones, o de aquellos otros procedimientos definidos, no sobrepasen dichos límites.

1.4.5. Índice mínimo de desulfuración

El índice mínimo de desulfuración se debe tomar según lo establecido en el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre.

Cuando las instalaciones de combustión que utilicen combustible sólido nacional no puedan respetar los valores límites de emisión aplicables al SO₂, el Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno Español podrá aplicar los índices mínimos de desulfuración (mg/Nm³) de SO₂.

Los índices mínimos de desulfuración se aplicarán a modo de valor límite medio mensual.

Los índices mínimos de desulfuración no serán como los valores límite de emisión, si no que se agruparán de modo que las instalaciones Tipo 1 y Tipo 2 tendrán unos índices determinados, y las instalaciones Tipo 3 tendrán otros índices. En las tablas que aparecen a continuación se determinan estos valores característicos de las instalaciones de combustión.

Instalaciones Tipo 1 y 2:

Deberán cumplir los índices mínimos de desulfuración de SO₂ que se aparecen en la Tabla 3.

Potencia térmica nominal total (MWt)	Índice mínimo de desulfuración	
	Instalaciones principales	Otras instalaciones
50 – 100	80%	92%
100 – 300	90%	92%
> 300	96% ³	96%

Tabla 3: Índice mínimo de desulfuración de SO₂ de instalaciones Tipo 1 y 2.

Instalaciones Tipo 3:

Deberán cumplir los índices mínimos de desulfuración de SO₂ que se aparecen en la Tabla 4.

Potencia térmica nominal total (MWt)	Índice mínimo de desulfuración
50 – 100	93%
100 – 300	93%
> 300	97%

Tabla 4: Índice mínimo de desulfuración de SO₂ de instalaciones Tipo 3.

1.4.6. Aplicación de las Mejores Tecnologías Disponibles (BAT)

El Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno Español, en el Documento BREF de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión* (2013), fijó los valores límite de emisión que garantizan que, en condiciones de funcionamiento normal, las emisiones no superen los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles, aplicando alguna de las opciones siguientes:

- a. El establecimiento de unos valores límite de emisión que no superen los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles. Esos valores se indican

³ Para las instalaciones de combustión que utilicen pizarra bituminosa, el índice mínimo de desulfuración será del 95%.

para los mismos periodos de tiempo, y bajo las mismas condiciones de referencia que los niveles de emisión asociados a las mejores técnicas disponibles.

- b. El establecimiento de unos valores límite de emisión distintos de los mencionados en el apartado anterior en términos de valores, periodos de tiempo y condiciones de referencia. Cuando es necesario, el órgano competente evalúa, al menos una vez al año, los resultados del control de las emisiones para garantizar que las emisiones en condiciones normales de funcionamiento no hayan superado los niveles asociados a las mejores técnicas disponibles.

Aspectos a tener en cuenta:

- Uso de sustancias menos peligrosas.
- Uso de técnicas que produzcan pocos residuos y, desarrollo de las técnicas de recuperación y reciclado de sustancias generadas y utilizadas en el proceso, y de los residuos cuando proceda.
- Procesos, instalaciones o métodos de funcionamiento comparables que hayan dado pruebas positivas a escala industrial.
- Avances técnicos y evolución de los conocimientos científicos.
- Carácter, efectos y volumen de las emisiones que se trate.
- Fechas de entrada en funcionamiento de las instalaciones nuevas o existentes.
- Plazo que requiere la instauración de una mejor técnica disponible.
- Consumo y naturaleza de las materias primas (incluida el agua) utilizada en procedimientos de eficacia energética.
- Necesidad de prevenir o reducir al mínimo el impacto global de las emisiones y de los riesgos en el medio ambiente.
- Necesidad de prevenir cualquier riesgo de accidente o de reducir sus consecuencias para el medio ambiente.
- Información publicada por organizaciones internacionales.

Valores límite de emisión para instalaciones con BAT:

Tratándose de instalaciones alimentadas por combustibles sólidos, se consideran Mejores Técnicas Disponibles (BAT) el empleo de combustibles con poco azufre y las técnicas de desulfuración. Pero en instalaciones de más de 100 MWt, el empleo de combustibles de bajo contenido de azufre sólo puede ser, en la mayoría de los casos, una

medida suplementaria de reducción de emisiones de SO₂ que actúa en combinación con otras medidas. En la Tabla 5 aparecen los valores límite de emisión para instalaciones en las que se apliquen las BAT.

Potencia térmica nominal total (MWt)	Nivel de emisión de SO ₂ (mg/Nm ³)			
	Carbón y lignito		Turba	
	Instalaciones nuevas	Instalaciones existentes	Instalaciones nuevas	Instalaciones existentes
50 – 100	200 – 400	200 – 400		
	150 – 400	150 – 400	200 – 300	200 – 300
	(CLF)*	(CLF)*		
100 – 300			200 – 300	200 – 300
	100 – 200	100 – 250	150 – 250	150 – 300
			(CLF) ⁴	(CLF)*
> 300	20 – 150	20 – 200	50 – 150	
	100 – 200	100 – 200	50 – 200	50 - 200
	(CLFC/CLFP) ⁵	(CLFC/CLFP)	(CLF)	

Tabla 5: Valores límite de emisión de SO₂ para instalaciones con BAT.

1.5. Control de los óxidos de azufre

En la actualidad hay gran cantidad de procesos, técnicas y variaciones de los equipos que pueden ser utilizados con el fin de reducir las emisiones de las centrales térmicas de combustión (Stern, 2014).

Aunque existen muchos tipos de métodos para conseguir el control del SO₂ de las grandes instalaciones de combustión, se sigue investigando para desarrollar otros procesos, absorbentes, etc, que sean capaces de mejorar las tecnologías disponibles a día de hoy.

Según se indica en el *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants* (European Commission – 2006), para controlar las emisiones de SO₂ de las centrales térmicas se puede actuar mediante medidas primarias o secundarias.

⁴ CLF: Combustión en lecho fluidizado.

⁵ CLFC: Combustión en lecho fluidizado circulante. / CLFP: Combustión en lecho fluidizado a presión.

1.5.1. Medidas primarias

- **Cambio del combustible utilizado por otro con menor contenido en azufre o con compuestos básicos de cenizas para la desulfuración interna**

Generalmente, esta vía es la más utilizada porque puede reducir de forma significativa las emisiones de SO₂ (Miller, 2011 y Sierra, 2015), pero no siempre se puede sustituir el combustible en todas las plantas. A veces, no es tanto la sustitución de un combustible en estado sólido a líquido o gaseoso, como el uso de combustibles con menor contenido en azufre. Es decir, puede ser tanto el cambio a un combustible con menor porcentaje de azufre, como el cambio a gas natural, por ejemplo. Lo más importante es que puede ser una manera rentable de reducir las emisiones.

Con esta técnica se puede alcanzar un porcentaje de control del azufre de hasta el 80%, dependiendo del combustible y del sistema de combustión utilizado.

También, puede realizarse una limpieza previa del combustible que vaya a ser utilizado (Cristóbal et al., 2012 - 2). Por ejemplo, se puede realizar un tratamiento al carbón para obtener otro con contenidos bajos en materia mineral, ceniza y azufre (Miller, 2011).

- **Uso de adsorbentes en sistemas de combustión en lecho fluido**

Con el uso de esta medida, la temperatura de combustión queda limitada a unos 850°C. Los adsorbentes más utilizados son el CaO, el Ca(OH)₂ y el CaCO₃. Para realizar correctamente esta técnica, la reacción necesita un exceso de adsorbente con una proporción estequiométrica (combustible/adsorbente) de 1,5 a 7, dependiendo del combustible. Esta técnica se utiliza en su mayoría en grandes instalaciones de combustión alimentadas con carbón (Miller, 2011).

1.5.2. Medidas secundarias

- **Uso de tecnologías de desulfuración**

Esto supone una medida al final del proceso. Aunque existe gran número de instalaciones de desulfuración esta vía es menos común, debido a que económicamente es más cara que las medidas primarias, pero es muy importante debido a que permite mantener el uso del mismo tipo de combustible y mantener las emisiones de SO₂ por debajo de su valor límite (Cristóbal et al., 2012 - 1).

Actualmente, los procesos de desulfuración pueden clasificarse en procesos húmedos, semisecos o semihúmedos, y secos (Jamil et al., 2013). La mayor parte de los sistemas de desulfuración de gases de combustión (FGD) corresponde a sistemas húmedos, en torno al 85%, siendo mucho menos utilizados los sistemas semisecos o secos, entre los cuales el menos utilizado es el seco (Documento BREF, 2013).

Otra forma de dividirlos es según sean procesos regenerativos o no regenerativos, como se explicará a continuación (Srivastava. et al., 2000).

1.5.3. Procesos regenerativos

En este tipo de procesos, el SO_2 tras su eliminación se transforma recuperándose como H_2SO_4 o SO_2 , y el absorbente se puede volver a utilizar después de un tratamiento químico o térmico.

Estos procesos regenerativos ya están suficientemente consolidados, pero su alta complejidad, sus elevados costes de inversión, y su mayor consumo de energía, han hecho que su uso no sea frecuente en las centrales térmicas de combustión.

Además, estos procesos tienen costes de operación y mantenimiento más altos en comparación con otros procesos no regenerativos, y la venta del subproducto generado no compensa el aumento de los costes.

Un ejemplo de proceso regenerativo es el proceso de Wellman-Lord, en el que el SO_2 se absorbe en un lavador húmedo al poner el gas de combustión en contacto con una solución de sulfito sódico (Na_2SO_3). El producto que se genera en la reacción es bisulfito sódico (NaHSO_3), y el absorbente se regenera en evaporadores que lo cristalizan, liberando SO_2 concentrado, que puede usarse en la producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4).

1.5.4. Procesos no regenerativos

En estos procesos, el SO_2 es eliminado como un residuo sólido, y no suele tener ninguna otra utilidad, a excepción de los procesos en los que se produce yeso, que puede venderse como producto. En la actualidad, se está consiguiendo cada vez más recuperar el reactivo utilizado de una manera económica, para generar menos costes de operación.

Un ejemplo de proceso no regenerativo es el procesos de depuración con agua de mar, aquí el SO_2 de los gases de combustión es absorbido por los bicarbonatos y carbonatos del agua de mar. Una vez el proceso se ha realizado el absorbente utilizado no se regenera, si no que se desecha y se utiliza más agua de mar.

2. TÉCNICAS DE DESULFURACIÓN

2.1. Procesos Húmedos

En general, se aplican técnicas de absorción donde uno o más componentes de una mezcla de gases son disueltos en un líquido (Jafariejad, 2016). Estas técnicas pueden ser de absorción física o química (U.S. EPA, 2015).

Teniendo en cuenta la elevada eficiencia de eliminación del SO_2 y la alta fiabilidad que ofrece este proceso, su uso se extiende al 80% sobre el total de los sistemas de desulfuración (Gaikwad et al., 2003). Además, se puede alcanzar una eficiencia de desulfuración de hasta el 98% (Córdoba, 2015).

Por su alto coste, estos procesos no se consideran MTD en instalaciones de capacidad inferior a 100 MWt. Esta técnica se utiliza normalmente en grandes calderas de centrales termoeléctricas (Documento BREF, 2013).

La absorción del SO_2 de los gases de combustión se favorece con:

- Bajas temperaturas de operación.
- Mayor superficie de contacto.
- Mayor relación líquido/gas.
- Mayor concentración de SO_2 .

A la hora de elegir el absorbente que se va a utilizar, que suele ser CaO o CaCO_3 , las características más importantes a tener en cuenta son las siguientes:

- Elevada solubilidad para el SO_2 .
- Baja viscosidad del slurry.
- Bajo coste de adquisición.
- Residuos no peligrosos.

Según el Documento BREF (2013), estos procesos tienen las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas:

- Disponibilidad de absorbente. En general, este proceso emplea caliza (CaCO_3) como absorbente, debido a que es un material disponible en grandes cantidades en muchos países y resulta más económico de procesar que otros absorbentes como la cal (CaO).
- Eficiencia de desulfuración requerida mayor al 95%.
- Capacidad para procesar elevados caudales de gases.

- Capacidad para eliminar el SO₂ y el resto de compuestos ácidos que pudieran formar parte del gas simultáneamente.
- Los subproductos que más se generan son el yeso o una mezcla de sulfato y sulfito cálcicos. El yeso se puede comercializar debido a que tiene valor económico y, de este modo, reducir los costes globales de funcionamiento.

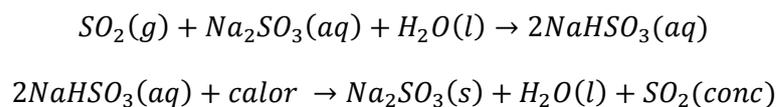
Desventajas:

- Enfriamiento de los gases de combustión.
- Inversión elevada.
- Gran tamaño de la instalación.
- Generación de residuos en forma de lodos cuya eliminación resulta difícil y cara, aunque estos residuos son no peligrosos, y pueden ser depurados en una depuradora de aguas convencional.
- Una gran parte de los procesos húmedos son no regenerativos.

2.1.1. Procesos Wellman-Lord

También son conocidos como “Procesos de Bisulfito-Sulfito de sodio”. Este proceso emplea una solución de hidróxido de sodio (sosa cáustica) para absorber el SO₂ y, por lo tanto, se pueden utilizar dispositivos de contacto de gran eficiencia, como platos de válvulas o lechos fijos, sin que surjan problemas de incrustación (Jafariejad, 2016). Este proceso húmedo es regenerativo (Prieto, 2000).

Las reacciones de absorción y de regeneración son las siguientes (Miller, 2011):



Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 95 y el 98%.

Temperatura de funcionamiento: 45 – 60 °C (gas de combustión en el absorbedor).

Contenido máximo de azufre en el combustible: 3,5% en peso.

Caudal máximo del gas de combustión: 600.000 m³/h.

Contenido sólido en el líquido inyectado: 20 – 50% en peso.

Absorbente utilizado: Hidróxido de sodio (NaOH). Sulfito sódico (Na₂SO₃)

Consumo energético: 3 – 5,8 % del consumo eléctrico total de la central térmica.

Consumo de agua: 70 – 200 m³/h (sólo predepuración).

Fiabilidad de la técnica utilizada: Mayor al 95%.

Ventajas:

- No se necesitan grandes cantidades de absorbente.
- El SO₂ se recupera y puede usarse para producir ácido sulfúrico (H₂SO₄), azufre elemental (S) o dióxido de azufre líquido.

Desventajas:

- Gran sensibilidad del sistema de partículas que, normalmente, es un precipitador electrostático.
- Costes de inversión elevados.
- Consumo energético elevado sobre todo para la regeneración.
- Necesidad de personal muy cualificado.

2.1.2. Procesos DESONOX

Los gases de combustión pasan primero a través de un precipitador electrostático, que elimina las partículas y, a continuación, reciben una inyección de amoníaco y sufren una reducción catalítica selectiva (SCR). La temperatura del gas de combustión se debe reducir hasta 140 °C aproximadamente, para que tenga lugar la oxidación catalítica del SO₂ en SO₃ y su subsiguiente condensación en forma de ácido sulfúrico (Documento BREF, 2013). Por último, los gases de combustión van a un precipitador electrostático húmedo y se vuelven a calentar antes de ser liberados a la atmósfera.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Del 95%.

Reactivo: Amoníaco.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 96 – 98%.

Consumo energético: 2,0% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Ventajas:

- Permite producir SO₂ líquido, ácido sulfúrico y azufre elemental.

Desventajas:

- El precipitador electrostático utilizado para eliminar aerosoles de ácido sulfúrico genera aguas residuales.

2.1.3. Procesos con cal/caliza

Esta es la técnica más utilizada dentro de los procesos por vía húmeda, supone en torno al 80% de la capacidad total de las instalaciones (Sierra, 2015). El SO₂ se elimina por contacto directo con una suspensión acuosa de caliza con más del 95% de CaCO₃. Este proceso ocurre gracias a una absorción química, y la relación líquido/gas es uno de los parámetros que determina la eficacia de desulfuración requerida (Kohl & Nielsen, 1997).

Mediante este proceso es posible tratar los gases de combustión de una planta de 600MWt (Documento BREF, 2013).

La central térmica de Los Barrios en Cádiz (España) utiliza este sistema de desulfuración desde 2008, y desde entonces ha reducido notablemente sus emisiones de SO₂ a la atmósfera. También, se utiliza esta técnica de desulfuración en la central térmica de Lada, en Langreo, Asturias (España). Este tipo de desulfuración es el más común en las centrales térmicas españolas, siendo estas dos centrales térmicas algunas de las plantas que lo utilizan.

Es importante seguir unos determinados aspectos de diseño para que la planta funcione con un rendimiento óptimo:

- Factor limitante: Pérdida de carga de los gases en el absorbedor.
- Velocidad de los gases: No superior a 3,3 m/s.
- La mayoría de los diseños se orientan a lavadores spray (columna de pulverización/atomización).
- Ratio molar Ca/S: Entre 1,01 y 1,05.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 92 y el 98%.

Temperatura de funcionamiento: 45 – 60 °C.

Absorbente utilizado: Cal/Caliza.

Consumo energético: 1- 3 % del consumo eléctrico total de la central térmica.

Relación molar Ca/S: 1,02 – 1,1.

Fiabilidad de la técnica utilizada: Entre el 95 y el 99% del tiempo de funcionamiento.

Residuo/subproducto: Yeso, con una pureza del 90 - 95%.

Tiempo de residencia en el absorbedor: 10 segundos.

Porcentaje de eliminación de otros compuestos: Del SO₃ entre un 92 y un 98%, del HCl entre un 90 y un 99%, del HF entre un 90 y un 99%, y de las partículas más del 50% dependiendo del tamaño de estas.

Ventajas:

- La caliza es un absorbente abundante y económico.
- Se obtiene como subproducto el yeso (CaSO₄·2H₂O). Para que este sea aprovechable debe cumplir una serie de características como son tener menos del 10% de humedad, un pH entre 6 y 8, y un contenido en CaCO₃ menor al 3%.
- El proceso ocurre en un pequeño volumen.

Desventajas:

- Son necesarias grandes instalaciones.
- Consumo elevado de energía.
- Problema con sus aguas residuales.

2.1.4. Procesos con amoníaco

En este proceso de depuración una solución acuosa de amoníaco es la encargada de absorber el SO₂ (Srivastava & Jozewicz, 2001). Este proceso genera sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄), un subproducto que se puede utilizar como fertilizante (Córdoba, 2015).

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Mayor al 95%.

Ventajas:

- Este sistema de depuración genera como subproducto el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que se utiliza como fertilizante y, por lo tanto, se puede comercializar.
- No genera aguas residuales ni otros materiales que requieran la eliminación de residuos.

Desventajas:

- Problemas de formación de aerosoles.
- Restricciones económicas por el alto coste del absorbente.

2.1.5. Procesos con agua de mar

Los gases de combustión entran en contacto con el agua de mar, que contiene bicarbonato y carbonatos. Se aprovechan sus propiedades inherentes para absorber y neutralizar los óxidos de azufre (Córdoba, 2015). El aire que se introduce promueve la oxidación del SO_2 absorbido, que va a pasar de bisulfito a bisulfato (Kohl & Nielsen, 1997).

Se utiliza cuando se emplean combustibles con poco azufre (Documento BREF, 2013).

Se deben considerar los siguientes aspectos: Gasto energético, temperaturas tras el lavado, balsas de aireación y emisarios submarinos.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 85 y el 98%.

Temperatura de funcionamiento: 145 °C (entrada del gas de combustión). 30 – 40 °C (agua de mar de salida).

Absorbente utilizado: Agua de mar.

Consumo energético: 0,8 – 1,6% de la capacidad eléctrica.

Consumo de agua: Depende de la concentración de bicarbonato en el agua de mar y del caudal de gas tratado.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 98 – 99%.

Caudal máximo de gas de combustión: Sin limitaciones.

Residuo/subproducto: Ninguno, no se generan aguas residuales.

Tiempo de residencia en el depurador: 15 minutos.

Porcentaje de eliminación de otros compuestos: Del HCl entre un 95 y un 99%, y del HF entre un 95 y un 99%.

Ventajas:

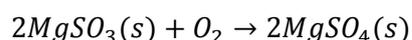
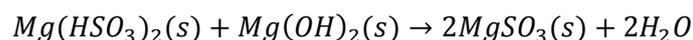
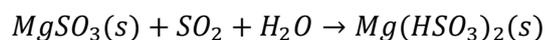
- La disponibilidad del absorbente es muy grande y con bajo coste económico.
- No se generan residuos sólidos.

Desventajas:

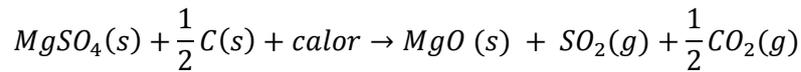
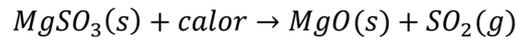
- Sólo es útil con combustibles de bajo contenido en azufre.
- La localización de estas plantas se limita a zonas costeras.
- Los gases deben ser enfriados o bien con intercambiadores regenerativos o con inyección previa de agua. Al final del proceso surge la necesidad de recalentamiento de los gases para garantizar su dispersión en la atmósfera, ya que operan a una temperatura de líquido inferior a 35 °C.
- Necesidad de una balsa de aireación de gran superficie para oxidar los sulfitos disueltos en el agua a sulfatos e impedir su emisión a la atmósfera.
- Ajuste previo del pH entre 8 y 8,3, y de la concentración de oxígeno disuelto antes del vertido, para no generar problemas medioambientales. Incremento de la concentración de sulfatos en el agua de mar de, al menos, un 1,5%.
- Bombeo de grandes caudales de agua, por lo que el consumo eléctrico aumenta significativamente.

2.1.6. Procesos basados en magnesio

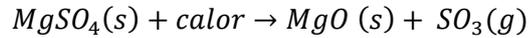
El reactivo que se utiliza en este tipo de depuración es una solución de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ (Shen et al., 2012). El SO_2 es absorbido por una suspensión acuosa de sulfato de magnesio, este sulfato está formado a partir del hidróxido de magnesio:



Los productos de la reacción son el sulfito y el sulfato de magnesio, que se va extrayendo del absorbedor continuamente y se secan en un secadero, de esta forma comienza el proceso de regeneración. Seguidamente se calcina a una temperatura aproximada a los 900°C en presencia de carbono, así el óxido de magnesio se regenera y se vuelve a introducir en el sistema de absorción:



La regeneración de $MgSO_4$ también sería posible sólo con la aplicación de calor, a modo de desorción, como lo es la de $MgSO_3$ (Miller, 2011).



Tras el proceso de regeneración se obtiene azufre elemental, ácido sulfúrico y dióxido de azufre concentrado, estos subproductos pueden ser comercializados para reducir el coste general de funcionamiento de la central. No obstante, la regeneración del absorbente en este proceso requiere una gran cantidad de energía térmica (Documento BREF, 2013).

Este proceso se utiliza en su mayoría en centrales pequeñas, de menos de 50MWt.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: No disponible.

Residuo/Subproducto: Azufre elemental, ácido sulfúrico o óxido de azufre concentrado.

Ventajas:

- Bajo coste de inversión.
- No es necesario depurar el $MgSO_4$, y se puede verter directamente al mar debido a que es un constituyente natural del agua de mar. Pero si no se depura no hay regeneración.

Desventajas:

- Considerables costes de operación.
- Problemas por la producción de lejías cuando no se regenera el absorbente utilizado en la desulfuración. Esto se debe a que las lejías producidas son lejías al sulfato, que es uno de los productos residuales del proceso.
- Este proceso sólo es una buena elección si la central térmica está situada en el litoral.

2.2. Procesos semihúmedos/semisecos

Este es un proceso en el cual se inyecta una disolución o una suspensión en los conductos de los gases de combustión, se utiliza una lechada acuosa (slurry) similar a la de los

procesos húmedos, es decir, se inyecta una mezcla del absorbente con exceso de agua (Sierra, 2015). Los absorbentes que normalmente se utilizan son el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el CaO (Córdoba, 2015). Este proceso se diferencia de los procesos húmedos debido a que aquí la concentración de absorbente es superior. Para que haya una mejora en el contacto entre el absorbente y el gas, se lleva a cabo una atomización en el punto de entrada del absorbente en la instalación para que se produzca la fijación del dióxido de azufre en las gotas pulverizadas (U.S. EPA, 2015).

Los rendimientos de este proceso alcanzan porcentajes de reducción de entre el 85 y el 92%, por lo que su eficiencia compite de manera significativa con los procesos húmedos (Documento BREF, 2013).

Una vez realizado el proceso, el agua se evapora obteniéndose un residuo sólido pulverulento, que resulta bastante fácil de manejar.

Según el Documento BREF (2013), estos procesos tienen las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas:

- La temperatura a la que salen los gases de combustión de la caldera no influye, por lo tanto, puede realizarse directamente a la temperatura que estos salgan.
- Tecnología consolidada.
- Operación bastante sencilla.
- Bajo coste de inversión.
- Tamaño de las instalaciones mucho menor que los procesos por vía húmeda, porque son menores los caudales de gas a tratar.
- Consumo energético relativamente bajo.
- Se obtiene como producto residual el yeso (CaSO_4), por lo que se puede obtener un rendimiento económico.

Desventajas:

- Utiliza más cantidad de absorbente.
- El coste del absorbente depende de cual sea el absorbente que se usa. Por ejemplo, el coste de la cal es mayor que el de la caliza.
- Gran parte del absorbente no reacciona, lo que obliga a reciclar un porcentaje muy alto del residuo sólido que se forma, para volver a usar el absorbente en el proceso de desulfuración.

2.2.1. Absorción en Spray-Dryers

El absorbente utilizado es cal u óxido de calcio. Esta cal se mezcla con agua para la producción de cal hidratada, que se atomiza formando una nube de gotas minúsculas en el absorbedor. El agua se evapora con el calor de los gases de combustión en un tiempo de residencia lo suficientemente alto (10 s) como para que el SO₂ reaccione con la cal hidratada y formen sulfito de calcio (CaSO₃) y sulfato de calcio (CaSO₄).

Esta técnica se utiliza en calderas de tamaños pequeños o medianos (<250 MWt), que están alimentadas de carbón con un bajo o medio contenido de azufre, en torno a un 1,5% en peso (Córdoba, 2015). Por este motivo también es común su uso en centrales ya existentes o sistemas que funcionen con cargas máximas.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión* y Toole-O'Neil (2012), este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 85 y el 92%.

Temperatura de funcionamiento: 120-200 °C (de entrada del gas de combustión). 65 – 80°C (salida del gas de combustión).

Absorbente utilizado: Cal (CaO) y Ca(OH)₂

Contenido sólido en el líquido inyectado: 10 – 35%.

Consumo energético: 0,5 – 1% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Consumo de agua: 20-40 L/1000 m³ de gas de combustión (depende de la temperatura del gas).

Fiabilidad de la técnica utilizada: 95 – 99%.

Flujo máximo de gas de combustión: 700.000 m³/h.

Residuo/subproducto: Mezcla de cenizas volantes, aditivo sin reaccionar y CaSO₃. Sin aguas residuales.

Tiempo de residencia: De 2 a 10 segundos.

Relación molar Ca/S: 1,3 – 2,0.

Porcentaje de eliminación de otros compuestos: Un 95% del SO₃ y del HCl.

Ventajas:

- Consumo energético bajo (como máximo el 1% del consumo eléctrico total de la central térmica).

- Se utiliza en centrales que utilizan como combustible el carbón. Sin embargo, se están realizando pruebas piloto que permiten el uso de otros combustibles fósiles.
- Además de eliminar el SO_2 , también es efectivo en la eliminación de SO_3 , incluso mejor que por vía húmeda. Por lo tanto, también habrá menos problemas relacionados con el H_2SO_4 en el ambiente cerca de la central.

Desventajas:

- El coste del absorbente es económicamente más alto debido a que en vez de usar caliza se usa cal.
- Genera como residuo CaSO_3 .
- Si el contenido de azufre en los gases de combustión supera el 3%, la eficiencia de eliminación del SO_2 irá disminuyendo.

2.3. Procesos secos

Se aplica normalmente en centrales pequeñas o medianas, de hasta 250 MWt, que queman carbones con contenidos bajos o medios de azufre, menores al 1,5% en peso (Documento BREF, 2013).

Esta técnica alcanza porcentajes de reducción de entre el 30 y el 50%, pero si se recircula el producto de la reacción se pueden alcanzar reducciones de hasta el 70-80%.

Una de las razones que limita el uso de esta tecnología es la necesidad de un mínimo espacio para su implantación.

Se trata de una tecnología muy apreciada para su instalación en plantas existentes, es decir, para el retrofitting de plantas que no requieran una operación continua, sino que operen de forma intermitente (U.S. EPA, 2015). Por ejemplo, que se usen para corregir puntas de emisiones debidas a un cambio de calidad del combustible que entre en la central (Brinckerhoff, 2013). Por lo tanto, se trata de una tecnología muy interesante para el estudio que se aborda en este documento.

Según el Documento BREF (2013), Scala et al. (2004) y Toole-O'Neil (2012), este proceso tiene las siguientes ventajas y desventajas:

Ventajas:

- Proceso simple, además tiene flexibilidad de funcionamiento con respecto a la carga variable de la caldera.
- Bajo coste de inversión y funcionamiento.

- El espacio necesario para su implantación es pequeño y existe la posibilidad de adaptar fácilmente las plantas existentes.
- Como no existen problemas de corrosión, es posible el uso de materiales más baratos.
- Poco mantenimiento en la operación, lo que supone un bajo coste (Carpenter, 2012).
- Bajo consumo de energía.
- No se generan aguas residuales.
- La producción de un subproducto de residuos secos, aunque muchos de ellos serán tóxicos y deberán ser tratados antes de su venta.

Desventajas:

- Se debe controlar el vertido debido a que puede contener cal viva (CaO) y sulfito cálcico (CaSO₃).
- Problemas de formación de escorias, que llevarán a una obstrucción de los conductos de los gases.
- Ensuciamiento de los cambiadores de calor.

2.3.1. Proceso con carbón activo

Primero, se eliminan las partículas del gas de combustión que luego pasa a través del intercambiador de calor. El gas de combustión entra en la primera fase del lecho de carbón activo (carbón poroso seco) a una temperatura de 90 a 150 °C. El dióxido de azufre reacciona con el oxígeno y el vapor de agua de los gases de combustión mediante oxidación catalítica y forma ácido sulfúrico, que es absorbido en el carbón activo (Stirling, 2000).

Al final del proceso se puede realizar la regeneración, que genera un gas enriquecido en SO₂. Con una unidad Claus u otro proceso, este gas se convierte en azufre elemental o en ácido sulfúrico.

El carbón activo puede absorber SO₂, oxígeno y agua y producir ácido sulfúrico (Documento BREF, 2013). Asimismo, si se le añade amoníaco, se pueden eliminar el SO₂ y los NO_x, simultáneamente.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión* y Gao et al. (2011), este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: 98%.

Temperatura de funcionamiento: 90 – 150 °C.

Reactivo: Carbón activo.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 98%.

Consumo energético: 1,2 – 3,3% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Residuos/Subproductos: Azufre elemental o ácido sulfúrico.

Otras sustancias eliminadas: NO_x, HCl y HF.

Ventajas:

- Además de la absorción del SO₂, el carbón también va a poder utilizarse para reducir los NO_x.
- El carbón vegetal se regenera térmicamente y después se recircula hacia el reactor de adsorción.
- Sólo genera pequeñas cantidades de aguas residuales, procedentes de la predepuración.
- Existe comercialmente.
- Permite limpiar los gases de combustión de diferentes tipos de combustible.

2.3.2. Inyección de absorbente en el hogar (FSI)

Proceso de inyección de un absorbente como cal hidratada, caliza o dolomita en la caldera (Sierra, 2015), para que el calor provoque la calcinación del absorbente produciendo CaO, que reacciona con el SO₂ formando CaSO₃ y CaSO₄ (Córdoba, 2015).

Se debe tener en cuenta que para este tipo de desulfuración es muy importante la superficie específica disponible, por lo que dependiendo del tipo de caldera utilizada será más eficaz o no, y la caliza reaccionará en distinto porcentaje con el SO₂.

Para poder mejorar la eficiencia de eliminación del SO₂, se puede inyectar agua pulverizada en el conducto antes del precipitador (Srivastava & Jozewicz, 2001). Así, se consigue un aumento en la eficiencia de eliminación del SO₂ de, aproximadamente, el 10%.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 30 y el 50%. Y, entre el 70 y el 80%, si se recicla el producto de la reacción.

Temperatura de funcionamiento: 950-1.150°C (hogar superior). 540°C (economizador).

Absorbente utilizado: Cal hidratada, caliza y dolomita.

Consumo energético: 0,01 – 0,2% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 99,9%.

Disminución de la eficiencia de la caldera: 2%.

Residuo/subproducto: Mezcla de sal de calcio.

Ventajas:

- Se puede controlar la eficiencia de eliminación del SO₂ gracias al control de las siguientes partes: la relación molar Ca/S, el tipo de absorbente, el grado de humidificación, los aditivos disponibles, el punto de inyección y la carga de la caldera.

Desventajas:

- Pueden aparecer problemas de ensuciamiento y escoriación, o afectar a la estabilidad de llama en la caldera.
- Puede aumentar la cantidad de carbono sin quemar en las cenizas.

2.3.3. Inyección de absorbente en conducto (DSI)

Proceso de inyección de un absorbente de base calcio o sodio, en el gas de combustión, entre el calentador de aire y el filtro de partículas (Sierra, 2015). Esta opción es muy apropiada para centrales térmicas de baja potencia (<300 MWt) en las que se utilicen combustibles con bajo contenido en azufre (<1,5% de azufre en peso).

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 50 y el 80%.

Absorbente utilizado: Absorbentes de base calcio y sodio.

Consumo energético: 0,2% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 99,9%.

Residuo/subproducto: Mezcla de sal de calcio.

Esta es la técnica elegida en este estudio para realizar una evaluación tecno-económica en el retrofitting de una central térmica de carbón, debido a las características que posee. Las características que hacen que se opte por esta técnica son que tiene una reducida inversión económica y que puede instalarse en plantas existentes. Por lo tanto, será muy importante conocer también sus ventajas y desventajas. En el Capítulo 3 se describirá con detalle esta tecnología.

Ventajas:

- Costes de inversión reducidos.
- Instalaciones muy simples.
- Adaptable a centrales existentes.
- Necesidad de poco espacio debido a la compactación de sus equipos, y requiere un periodo corto de construcción.
- No produce aguas residuales.

Desventajas:

- La manipulación de las cenizas es más difícil, porque están enriquecidas con cal sin reaccionar, que hace que estas se endurezcan tras la humidificación.
- Tienden a acumularse sustancias en las paredes de los conductos.

2.3.4. Inyección híbrida de absorbente

Esta técnica es una combinación entre la inyección de absorbente en el hogar y la inyección de absorbente en los conductos, que se emplea para mejorar la eficiencia de eliminación del SO₂ (Documento BREF, 2013).

En este proceso, se utiliza como absorbente la caliza, y sus costes de inversión y de funcionamiento son reducidos. Es interesante que se pueda instalar tanto en centrales térmicas nuevas como en centrales térmicas existentes.

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 50 y el 80%. Y del 90% si se reactiva el CaO sin reaccionar mediante la humidificación).

Tiempo de residencia en el hogar y en los conductos: 3 segundos en el hogar y 10 segundos en el conducto.

2.3.5. Depuración seca en lecho fluido circulante (LFC)

Esta técnica es una muy distinta a las de inyección de absorbente, pero que se considera dentro de este tipo de procesos, y se emplea en pocas ocasiones (Documento BREF, 2013). Es interesante también porque ofrece un alto porcentaje de eliminación de los metales pesados. Normalmente se utilizan como absorbentes el CaO, el Ca(OH)₂ o el CaCO₃ (Córdoba, 2015).

Según el Documento BREF de 2013 de *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*, este proceso tiene las siguientes características:

Porcentaje de reducción: Entre el 90 y el 99%.

Temperatura de funcionamiento: 70-80 °C.

Absorbente utilizado: Ca(OH)₂.

Consumo energético: 0,3 – 1% del consumo eléctrico total de la central térmica.

Fiabilidad de la técnica utilizada: 98 – 99,5%.

Residuo/subproducto: CaSO₃, CaSO₄ y cenizas volantes.

Tiempo de residencia: 3 segundos.

Relación molar Ca/S: 1,1 – 1,5.

Índice de recirculación del absorbente utilizado: 10 – 100.

Velocidad del gas interno: De 1,8 m/s a 6 m/s, con cargas del 30% al 100% mediante recirculación del gas limpio.

Ventajas:

- Normalmente, se utiliza un precolector que elimina la mayor parte de las cenizas volantes. Esto disminuye los problemas del equipo de separación de partículas y, por lo tanto, los costes de mantenimiento.
- El consumo de absorbente es menor que en sistemas de desulfuración húmeda porque los gases de combustión no contienen cenizas volantes.
- Mantenimiento sencillo y coste de mantenimiento muy bajo debido a que no es necesario ningún equipo mecánico.

- Costes de funcionamiento bajos.
- Menor producción de residuos que en un sistema de desulfuración húmedo.
- Alto porcentaje en eliminación de metales pesados.

Desventajas:

- La instalación de un precolector aumenta los costes de instalación.
- Producción de un residuo formado por una mezcla de absorbente sin reaccionar (cal, caliza, carbonatos de sodio y de calcio), sales de azufre y en ocasiones cenizas volantes.
- Tecnología poco madura, por su poco uso.

2.4. Valores para la reducción de emisiones de SO₂

Las emisiones de óxidos de azufre se producen, principalmente debido a la presencia de azufre en el combustible y, normalmente, se generan durante la combustión en forma de dióxido de azufre (SO₂). En el carbón el azufre está en forma de azufre pirítico, azufre orgánico, sales de azufre y azufre elemental. Aquí entre un 3% y un 4% del se oxida en trióxido de azufre (SO₃), una reacción activada por la presencia de metales de transición en el combustible.

Las tablas que aparecen en el Anexo I muestran los valores de las emisiones a la atmósfera de las centrales de combustión alimentadas con carbón o lignito de las centrales de combustión, en condiciones normales de funcionamiento y carga constante. Las tablas que aparecen en el Anexo II muestran el nivel de emisión de SO₂ en algunas instalaciones de combustión.

2.4.1. Análisis indicativo de carbones habituales

En la Tabla 6 están representadas las propiedades de los carbones habituales utilizados en las centrales térmicas de combustión alimentadas con carbón o lignito.

Propiedad	Unidades (sac = sin agua ni cenizas)	Lignito	Carbón		
			Bituminosos	Bituminoso, poco volátil y semiantracita	Antracita
Humedad	(% al recibirlo)	30 - 70	2 - 20	2 - 20	2 - 20
Cenizas	(% al recibirlo)	5 - 40	1 - 30	1 - 30	1 - 30
Material volátil	(sac %)	40 – 66	> 22	8 - 22	< 8
Carbono fijado	(sac %)	35 - 60	55 - 85	85 – 92	> 92
Total de carbono	(sac %)	60 - 80	80 - 95	90 - 95	92 - 95
Hidrógeno	(sac %)	4,5 - 6,5	4,5 - 6,5	3,5 - 4,5	3 - 8
Oxígeno	(sac %)	12 - 30	1,5 - 14	1,2 - 6	1,2 - 5
Azufre	(sac %)	0,5 - 4,7	0,3 – 4,5	0,5 - 1	0,5 – 0,8
Poder calorífico superior	(MJ/kg sac)	23 - 35	32 – 38,5	35 - 38	35 - 38
Poder calorífico inferior	(MJ/kg sac)	6,3 - 30,1	26 - 32	25 – 32,3	30 – 31,4

Tabla 6: Análisis indicativo de carbones habituales (Eurelectric, 2006).

3. DESULFURACIÓN SECA MEDIANTE INYECCIÓN DE ABSORBENTE

Una vez diferenciados todos los tipos de desulfuración, tanto por vía húmeda, semiseca y seca, en este capítulo se van a desarrollar únicamente los procesos de desulfuración seca mediante inyección de absorbentes, debido a que es la técnica elegida para este estudio. Estos procesos de desulfuración son los siguientes:

- Inyección de absorbente en el hogar de la caldera.
 - FSI (Furnace Sorbent Injection).
 - Con humidificación posterior (LIFAC).
- Inyección de adsorbente en el economizador de caldera (ESI - Economiser Sorbent Injection).
- Inyección de absorbente en los conductos (DSI - Duct Sorbent Injection).
- Inyección híbrida de absorbente (Hybrid Sorbent Injection).
- Depuración seca en lecho fluido circulante (LFC).

El conjunto de todas estas técnicas es conocido como “Sorbent Injection Processes”.

Por último, se explicarán los equipos necesarios para la inyección de absorbente seco en base calcio o sodio en conductos (Jafariejad, 2016), debido que va a ser la técnica para la cual se va a realizar el estudio tecno-económico.

Según el *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants* (2006), un 23% del total de la capacidad de las centrales de todo el mundo que emplean sistemas de DSI utiliza procesos de inyección seca en los conductos e inyección de sorbente en el hogar.

3.1. Inyección de absorbente en el hogar de la caldera (FSI)

Esta técnica de inyección de absorbente en el hogar se lleva a cabo mediante la inyección directa de un absorbente seco en el flujo de gas del hogar de la caldera de combustión (Eurelectric, 2006 y Sierra, 2015). Además de ser una técnica muy efectiva para la eliminación de SO_2 , también elimina el SO_3 , aunque esta eliminación no es representativa.

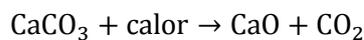
Los absorbentes se inyectan pulverizados, y los que se utilizan principalmente son la caliza (CaCO_3), la cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y la dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) (Córdoba, 2015). La elección del absorbente es muy importante para el buen funcionamiento de la tecnología.

Según el “Documento BREF de Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión” (2013), el proceso que tiene lugar en este tipo de inyección se explica a continuación: En el hogar de la caldera, el calor provoca la calcinación del absorbente, que produce partículas reactivas de óxido de calcio (CaO).

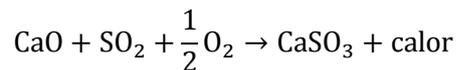
La superficie de estas partículas reactivas reacciona con el SO₂ del gas de combustión y forma sulfito de calcio (CaSO₃) y en su mayoría sulfato de calcio (CaSO₄). Este último es capturado a una temperatura mucho más baja junto con las cenizas volantes y el absorbente sin reaccionar con la ayuda de un dispositivo de control de partículas que, normalmente, es un precipitador electrostático o un filtro de mangas. Además, los residuos que aquí se obtienen se controlan por la posible aparición en ellos de cal viva y sulfito cálcico.

La eliminación del SO₂ es posible teniendo en cuenta estas dos fases (Toole-O'Neil, 2012):

1ª Fase (dos opciones):



2ª Fase:



Cuando se produce la primera fase y se obtiene la cal reactiva (CaO), esta mezcla se debe mantener durante un tiempo suficiente en el hogar de la caldera, como mínimo medio segundo, a una temperatura crítica que está entre 980 y 1230°C (Documento BREF, 2013). Es importante que el tiempo de residencia sea el suficiente, debido a que permitirá que se alcance el porcentaje de desulfuración esperado.

El CaSO₄ no es estable a una temperatura superior a 1260°C en un entorno típico de productos de combustión alimentados con carbón con un alto contenido de azufre, es decir, de 2000 - 4000 ppm SO₂ (Eurelectric, 2006).

La eficiencia de eliminación del SO₂ depende en gran medida de la relación molar entre el calcio y el azufre (Ca/S). Si en la inyección en el hogar se usa un ratio molar de Ca/S de 2, se elimina sólo entre el 40% al 80% que es muy difícil de conseguir porque el rendimiento de los absorbentes no es demasiado alto, y sólo sería posible si la técnica fuera regenerativa. Aunque la eliminación no alcanza niveles tan altos como en los procesos húmedos, en la actualidad existen medidas que mejoran esta eficiencia con un coste de inversión reducido, como es mediante el proceso de inyección de absorbente en el hogar de la caldera con humidificación posterior, así se mejoraría la eficiencia de eliminación del SO₂ alrededor de un 10%.

El tipo de caldera utilizada en la central térmica modelo para la realización del presente TFM es una caldera de combustión en lecho fluidizado (CLF), por lo que se podría incorporar esta técnica de desulfuración mediante inyección de absorbente en el hogar de dicha caldera.

Las ventajas que se obtienen del uso de la tecnología de inyección de absorbente seco en el hogar de la caldera son las siguientes según el Documento BREF (2013) y Efthimiadou et al. (2015):

- Técnica bastante simple.
- No requiere un recipiente separado para la absorción, debido a que el reactivo seco se inyecta directamente en el camino de los gases de combustión en el hogar de la caldera.
- Debido a que necesitan menos equipos, los consumos eléctricos son inferiores que en otras plantas.
- Baja complejidad en el sistema de manejo del reactivo.
- No requiere personal adicional para el funcionamiento.
- Escasos problemas de obstrucciones, incrustaciones y corrosiones.
- No se necesita vapor auxiliar u otros recalentamientos para prevenir corrosiones aguas abajo en dirección del flujo.
- Coste de operación mucho menor a los que tienen las técnicas por vía húmeda o semiseca.
- La mitad de los costes de funcionamiento viene del coste del absorbente, pero como este tiene un coste bajo, hace que los costes de mantenimiento no sean elevados.

Y los inconvenientes serán los siguientes:

- Porcentaje de eliminación de SO_2 menor que en las distintas técnicas por vía húmeda.
- Se pueden formar escorias y ensuciamiento del hogar, aunque esto puede reducirse de manera considerable con la eliminación frecuente del hollín.
- En el proceso de LIFAC habrá que tener muy controladas las temperaturas de los gases de combustión en el punto de inyección del absorbente, el tiempo de residencia en la caldera y la temperatura de entrada de gases en el reactor de activación.

Actualmente, esta técnica es considerada como una técnica no regenerativa, aunque en la actualidad se está intentando regenerar el absorbente, para utilizar menos cantidad de reactivo en la desulfuración de los gases, produciéndose menos costes y, a su vez, se producen menos residuos. Pero se están realizando investigaciones (Documento BREF,

2013) para poder reciclar el producto de reacción, lo que supondrá una mejora de las eficiencias de reducción del SO_2 y de la utilización de absorbente. De este modo, los productos de reacción que se obtienen en el dispositivo de control de partículas se inyectan de nuevo en el hogar o en un conducto para que vuelva a ser útil. Aunque se está investigando mucho en esta reutilización del producto de reacción, a día de hoy, la gran mayoría de las instalaciones que usan esta técnica necesitan un vertedero especialmente preparado para el control de estos residuos, siendo una desventaja a tener en cuenta en relación a los procesos húmedos. La reutilización del subproducto tampoco va a resultar una mejora económicamente significativa.

La utilización de esta técnica es aconsejable en centrales de pequeño tamaño (< 300 MWt) que utilicen combustibles con un bajo contenido en azufre (<1,5% de S en peso).

3.1.1. Técnica FSI estándar

El absorbente se inyecta en forma de grano fino en la parte superior del hogar de la caldera (Shi et al., 2011). De esta manera, se distribuye por toda la sección transversal de la zona de convección y reacciona con el SO_2 de los gases de combustión. La temperatura es de entre 750 y 1250 °C (Miller, 2011), para que no surjan problemas debido a que las reacciones podrán cesar o podrán tener lugar la sinterización de la superficie del absorbente, destruyéndose la estructura porosa y reduciéndose la superficie activa. Teniendo en cuenta esto, la mayor parte de la transformación ocurrirá en uno o dos segundos.

En la unidad número 4 de la estación de Edgewater de Ohio Edison (EE.UU.), se realizaron las primeras demostraciones durante 1989 a 1992 de la eficiencia que podía alcanzar esta tecnología (Wang et al., 2004). Se inyectó un absorbente basado en calcio en la parte superior de la caldera de combustión en lecho fluidizado (CLF), sobre los quemadores, a una temperatura cercana a los 1260°C. En ese momento comienza a tener lugar la reacción; el absorbente calcina al óxido de calcio, reacciona con el SO_2 y el oxígeno, y se elimina con las cenizas volantes en el precipitador electrostático. A medida que se realizó la prueba surgieron problemas debido a la difícil eliminación de las partículas, pero esto se corrigió humidificando la corriente de combustión antes del equipo de separación de partículas.

Tras las pruebas de esta tecnología en la estación americana, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Con una relación molar Ca/S de 2,0, humidificación mínima y el uso de cuatro absorbentes distintos, las eficiencias de eliminación de SO_2 variaron del 22% al 63%.

- El triturado del absorbente de piedra caliza a intervalos de tamaños de partícula más finos, el 100% menores de 44 y 10 μm , mejoró las eficiencias de eliminación de SO_2 otro 10 y 17%, respectivamente.
- Las eficiencias de eliminación de SO_2 se mejoraron en otro 10% con la humidificación, hasta una aproximación a la temperatura de saturación adiabática de 7°C.
- La disponibilidad del absorbente fue del 95%, y se eligió el funcionamiento del humidificador en el modo vertical, frente al horizontal, para reducir los depósitos en el suelo.

El funcionamiento de la técnica de desulfuración de FSI queda reflejado en la Figura 1.

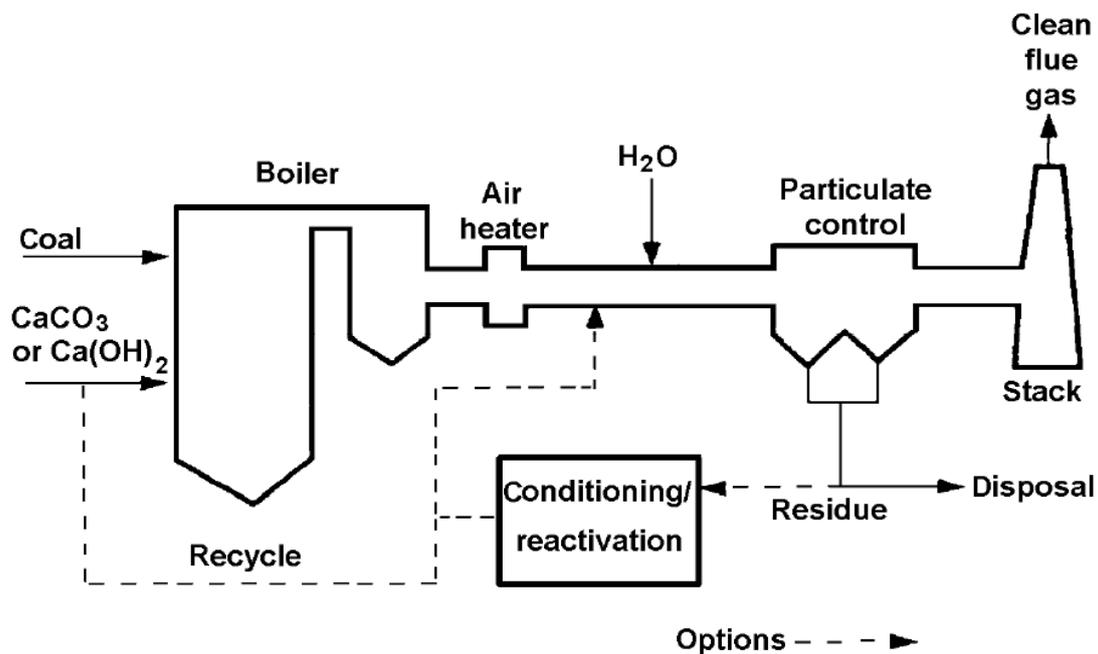


Figura 1: Furnace Sorbent Injection (Eurelectric, 2006).

3.1.2. Con humidificación posterior (LIFAC)

El funcionamiento de la técnica de desulfuración mediante inyección de absorbente en el hogar de la caldera con humidificación posterior está representado en la Figura 2.

El absorbente se inyecta por la parte superior de la caldera del mismo modo que en FSI (Srivastava & Jozewicz, 2001). Los productos de la reacción junto con las cenizas volantes pasarán a un reactor de activación donde se pulverizará agua para humidificar el gas de combustión y conseguir una eliminación adicional de SO_2 , acondicionando las partículas. Los productos sólidos secos se capturarán aguas abajo en el precipitador electrostático. Este proceso se desarrolló para mejorar la eficiencia de eliminación del SO_2 . Con este proceso se puede alcanzar una eficiencia de eliminación del 80 % (Aranda, 2014)

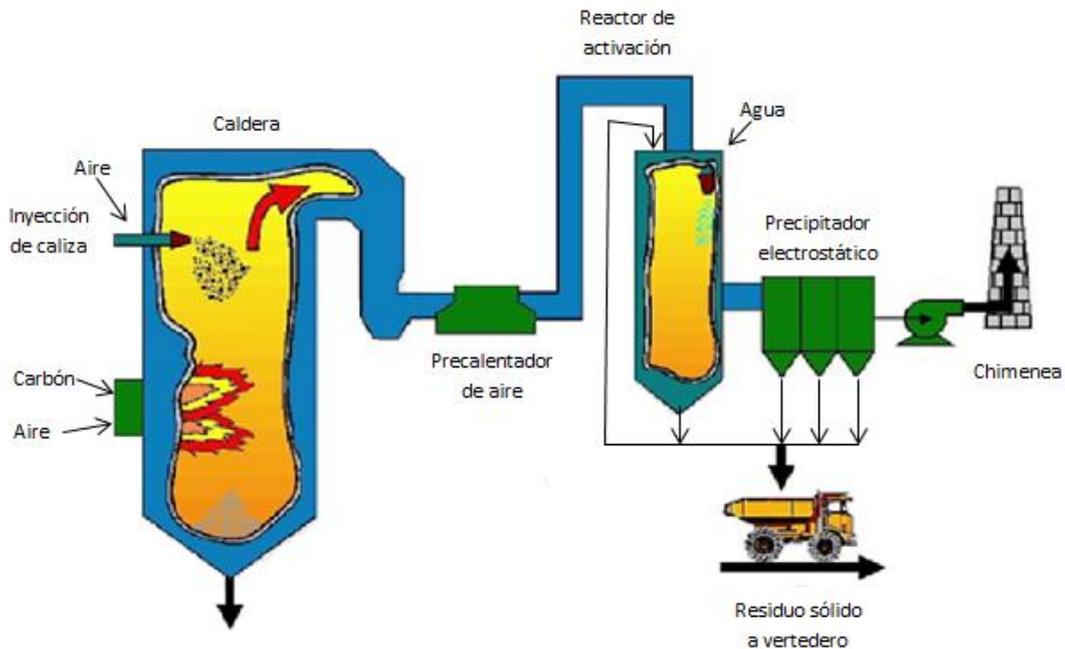


Figura 2: Inyección de absorbente en el hogar con humidificación posterior. (Aranda, 2014).

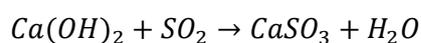
3.2. Inyección de absorbente en el economizador de la caldera (ESI)

Este proceso no está en uso comercial porque se trata de una técnica que no alcanza rendimientos altos de desulfuración y que funciona mejor en retrofit que en centrales nuevas, pero fue muy estudiado debido a que tiene características de velocidad de reacción y captura de azufre muy similares a los procesos de inyección de absorbente en el hogar de la caldera.

El funcionamiento de la técnica de desulfuración mediante inyección de absorbente en el economizador de la caldera se ilustra en la Figura 3.

El absorbente que, en este caso, es cal hidratada (Ca(OH)_2), se inyecta en la corriente de los gases cerca del economizador, donde la temperatura está comprendida entre 300 y 600°C (Miller, 2011).

Esta temperatura es demasiado baja para conseguir deshidratar totalmente el Ca(OH)_2 , por lo que el producto principal es el sulfito de calcio (CaSO_3), en vez del sulfato de calcio (CaSO_4).



La producción de carbonato de calcio (CaCO_3) no es deseable debido a que no sólo consume el absorbente, sino que también bloquea el acceso del SO_2 a la superficie activa del reactivo.

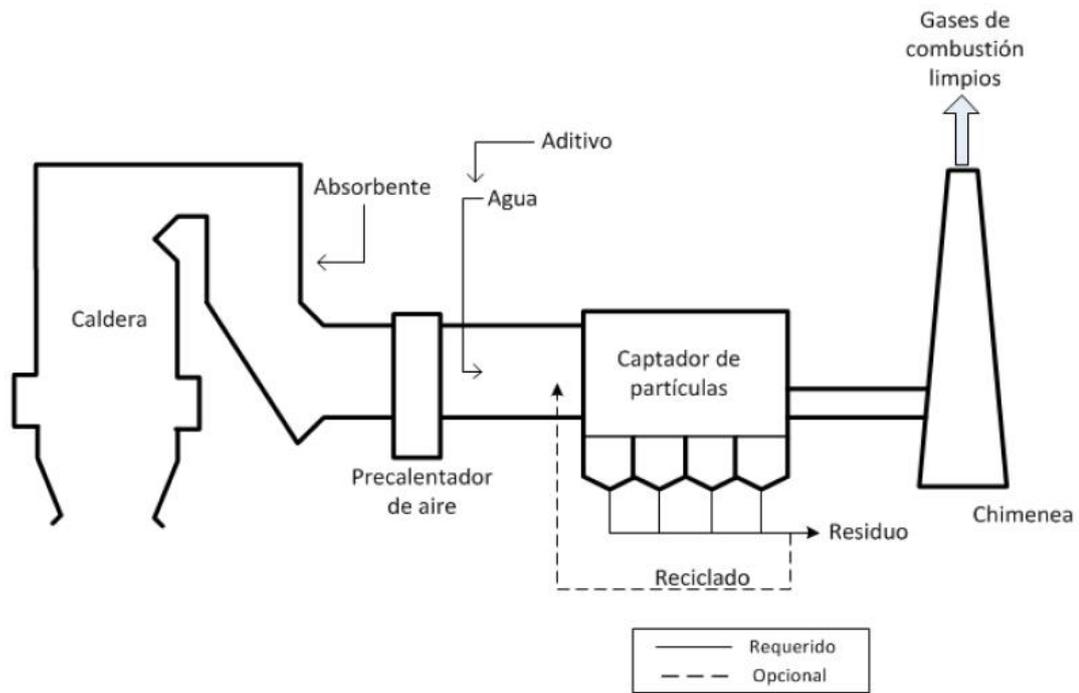


Figura 3: Inyección de absorbente en el economizador de la caldera (Aranda, 2014).

Las ventajas y los inconvenientes de esta técnica son similares a los de la inyección de absorbente en el hogar de la caldera (Aranda, 2014), solo que en el residuo que aquí se obtiene no hay cal reactiva (CaO), lo cual puede ser muy provechoso debido a que no tiene problemas de toxicidad y se puede obtener más beneficio económico.

La utilización de esta técnica es aconsejable en centrales existentes y antiguas que utilicen combustibles con bajos o altos contenidos en azufre, tanto con contenidos menores al 1,5% de azufre en peso como con contenidos mayores.

3.3. Inyección de absorbente en los conductos (DSI)

Esta técnica de inyección de absorbente en los conductos (Figura 4) se lleva a cabo mediante la inyección de absorbente en el conducto de los gases de combustión, entre el precalentador de aire que está a 150°C (Miller, 2011) y el dispositivo de control de partículas que puede ser un precipitador electrostático o un filtro de mangas. Los absorbentes utilizados son de base de calcio (Ca) o sodio (Na), y pueden estar secos o en suspensión (Sierra, 2015).

Se pueden humedecer los absorbentes para activarlos y así mejorar la reacción con el SO_2 y su posterior eliminación, capturándose el subproducto en un filtro aguas abajo (Miller, 2011). Se han realizado numerosos estudios para determinar la relación de sólido-líquido apropiada, esta debe ser mínima y mantener los gases de combustión por encima del punto de rocío. De Montiano (2015) estudió la relación en masa entre el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el H_2O tomando relaciones sólido-líquido muy distintas: 1/4, 1/0,6 y 1/0,25. Los resultados

obtenidos fueron muy dispares, deduciéndose finalmente que la relación en masa $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ más apropiada será 1/0,25.

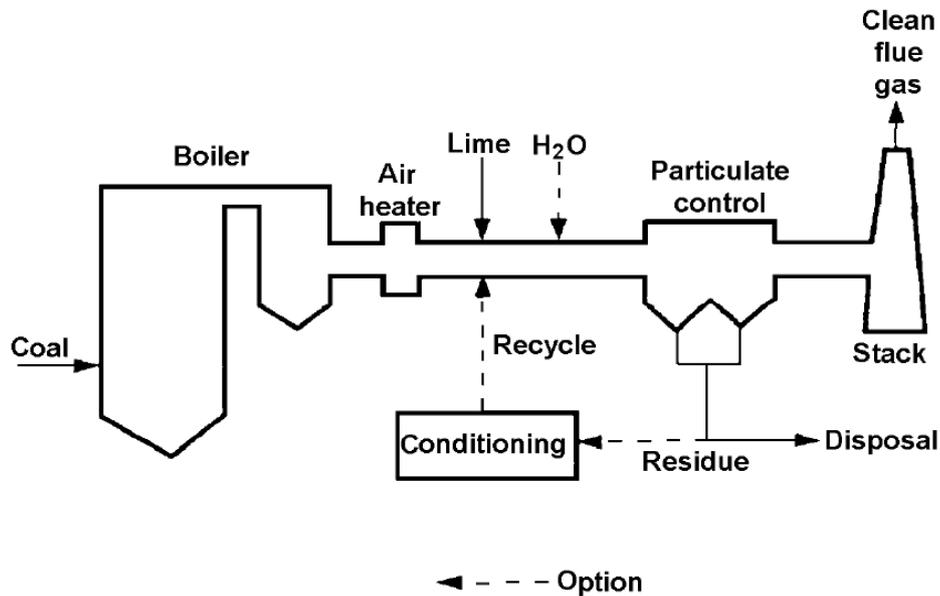


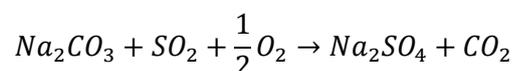
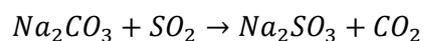
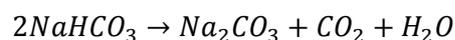
Figura 4: Duct Sorbent Injection (Eurelectric, 2006).

Los tipos de absorbentes inyectados en conductos son los siguientes (Documento BREF, 2013):

- Cal hidratada → Requiere una humidificación previa.
- Inyección de sodio seco → No requiere una humidificación previa.
- Inyección de cal hidratada o depuración en los conductos → No requiere ninguna fase de humidificación por separado.

Si se utiliza un absorbente seco las partículas deben ser de pequeña granulometría. En el caso de que se utilice un absorbente que se inyecte en suspensión, esta se debe atomizar en pequeñas gotas. La molienda húmeda alcanza partículas menores que la molienda seca, por lo que es más eficiente el absorbente en el caso de ir en suspensión, pero es mucho más difícil de manejar que en seco (Marocco & Mora, 2013).

Una vez realizada la inyección de un absorbente seco, como bicarbonato sódico (NaHCO_3), éste se descompone térmicamente y produce carbonato sódico (Na_2CO_3), teniendo lugar las siguientes reacciones (Documento BREF, 2013):



Cuando la superficie del absorbente inicial ha reaccionado con el SO_2 y ha generado sulfito de sodio (NaSO_3) o sulfato de sodio (NaSO_4), la reacción se detiene debido al taponamiento de los poros. Para que continúe, la partícula del absorbente debe continuar descomponiéndose teniendo lugar la reacción anterior. Mientras esto ocurre, se libera H_2O y CO_2 a la atmósfera y se crea una red de espacios vacíos en la partícula. Esto libera el absorbente reactivo activo y permite que el SO_2 vuelva a difundirse en el interior de la partícula.

La eficiencia de eliminación del SO_2 mediante el uso de la inyección de absorbente en conductos es relativamente baja alcanzando un mínimo del 50% (Córdoba, 2015), aunque en la actualidad se tiene como objetivo alcanzar eficiencias de entre un 70 y un 90%, sin alto coste de inversión adicional ni grandes complicaciones en el funcionamiento. Esto es posible ya que se ha aumentado el conocimiento en el proceso de inyección de absorbente en conductos. Debido a que también se puede usar en centrales ya existentes (retrofitting), se está investigando y empezando a poner en marcha estos sistemas que mejoran la eficiencia de eliminación del SO_2 y aumentan su fiabilidad.

La inyección de absorbente en los conductos es una técnica sencilla y fácil de utilizar, de manera que no existe riesgo de que puedan ocurrir averías graves durante el funcionamiento. No obstante para conseguir que sea lo más eficiente posible se deben seguir una serie de pautas:

- Se debe recircular el absorbente para desulfurar el gas de combustión, debido a que si sólo se usa una sola vez queda mucho sin reaccionar. Además esto ayuda a conseguir eficiencias mayores.
- Si en la central que se quiera realizar la inyección existe un precipitador electrostático, se puede disminuir la temperatura y aumentar el nivel de humedad para conseguir mejores niveles de eficiencia.

La eficiencia de utilización del absorbente es muy baja, por lo que para evitar este problema y que el proceso sea rentable, se está estudiando la manera de recircular el absorbente, ya que si este no se recicla sólo reacciona entre un 15 y un 30% del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, si este fuera el absorbente utilizado (Documento BREF, 2013). Por lo tanto, el porcentaje restante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sin reaccionar es capturado en el dispositivo de control de partículas y se elimina junto con las cenizas volantes secas. Lo que se quiere conseguir es recircularlo para que se pueda volver a introducir en los conductos y pueda volver a reaccionar con el SO_2 , así se incrementa el contenido total de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el sistema sin aumentar la proporción de cal viva añadida, es decir, sin aumentar los costes (Srivastava & Jozewicz, 2001). De esta manera, además de mejorar la utilización del absorbente, se mejora la eficiencia de eliminación del SO_2 .

Características de esta técnica:

- Coste de inversión reducido, aunque pueden variar significativamente, ya que dependen del contenido de azufre del combustible utilizado y de las dimensiones de la central.
- Costes de funcionamiento más elevados que los de la inyección de absorbente en el hogar, debido a que los reactivos necesarios son más caros.
- El porcentaje de reducción del SO_2 del proceso puede mejorar aumentando la relación molar Ca/S o Na/S , pero esto implica un aumento en los costes de absorbente y la necesidad de energía adicional.
- Proceso sencillo de controlar, y las modificaciones en la carga de la caldera u otros parámetros no influyen en la eficiencia.
- Adaptable y fácil de instalar en plantas nuevas y en plantas existentes. Necesita poco espacio para su instalación y su diseño es flexible.
- Rentable para su uso en centrales pequeñas (<300 MWt).
- Puede utilizar diversas técnicas de combustión y distintos combustibles. Se puede evitar la sinterización o la fusión cuando la inyección se aplica en la parte más fría del conducto del gas de combustión.
- El subproducto que se obtiene no se puede reutilizar siempre, por lo que puede suponer unos gastos adicionales.
- Utilización en calderas que queman carbones de menos del 1,5% de azufre en peso. Estas tendrán bajas emisiones de SO_2 , por lo que estarán sujetas a límites de emisión poco exigentes.
- A su vez, el uso de esta técnica también puede conseguir una eficiencia para la eliminación del SO_3 y el HCl relativamente alta.

Las técnicas de DSI se utilizan principalmente en instalaciones con una capacidad térmica inferior a los 300 MWt, y es posible su uso en centrales ya existentes.

Tener un amplio conocimiento de las condiciones de comportamiento del flujo en los conductos de los gases de combustión es fundamental para diseñar, desarrollar y optimizar este proceso. Es necesario debido a que son muchos los factores que influyen en su rendimiento, así como la cantidad de absorbente inyectado, la humedad relativa de los gases de combustión, la reactividad del absorbente, el tiempo de residencia en el conducto del gas y de los sólidos, y la cantidad de absorbente reciclado sin reaccionar.

En la unidad número 4 de la estación de Edgewater de Ohio Edison (EE.UU.), se realizaron las primeras demostraciones durante 1989 a 1992 de la eficiencia que podía alcanzar esta tecnología (Wang et al., 2004). Se inyectó cal hidratada en el gas de combustión aguas abajo del precalentador de aire. Seguidamente se humidificó la corriente con una niebla que contenía hidróxido de sodio y carbonato sódico. El absorbente reaccionó con el SO_2 en presencia de aditivos como el cloruro de sodio (NaCl), para desulfurar la corriente de los gases de combustión. A continuación, la niebla enfrió el gas de combustión de unos 150°C a $60\text{-}65^\circ\text{C}$, con una aproximación a la temperatura de saturación adiabática de 4 a 7°C , para maximizar la captura de azufre. El absorbente y los compuestos de sodio tienen alta reactividad y se regeneran al final del proceso.

Tras las pruebas de esta tecnología en la estación americana usando cal comercial hidratada y carbón de azufre de 2,8 - 3,0%, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Una eficiencia de eliminación del SO_2 del 70% a una relación molar Ca/S del 2,0, una relación molar Na/Ca del 0,2 y una temperatura de aproximación a saturación de 7°C .
- Una mejora de la eficiencia de eliminación del SO_2 en un 20% con respecto a la desulfuración que se conseguía antes de la instalación de este equipo.

3.3.1. Proceso DSI modificado

El gas de combustión caliente y sin depurar se introduce en el conducto de DSI a través de un distribuidor de gas, y entra en contacto con cal y con cenizas volantes presentes en el gas. Los componentes reactivos son absorbidos por los componentes alcalinos de las partículas, y el agua se evapora para alcanzar la temperatura del gas de combustión necesaria para una captura eficiente del SO_2 .

El gas depurado se transfiere a un dispositivo de control de partículas que elimina las partículas del gas de combustión, y los gases que salen son guiados hasta la chimenea (Srivastava & Jozewicz, 2001).

Los sólidos capturados se inyectan en los conductos de DSI mediante un sistema humidificador (Klingspor et al., 1998). Con la tolva se puede controlar la transferencia del polvo al silo del subproducto para su posterior eliminación.

Ventajas frente al sistema DSI convencional:

- La energía necesaria para la mezcla del producto reciclado y el reactivo en los mezcladores es muy inferior a la energía que requieren los mismos procedimientos en un sistema seco de depuración convencional.
- Los mezcladores pueden estar situados cerca de la planta baja de la central, lejos del flujo de gas de combustión y en un recinto cerrado.

- Reduce los costes totales de operación.
- Facilita el mantenimiento del equipo de inyección. Esto es debido a que con la humidificación del absorbente y siempre que los gases de combustión se mantengan por encima del punto de rocío se reducen los taponamientos en los conductos de la central, si esto no se cumple puede suponer un problema mayor (Klingspor et al., 1998).

La Figura 5 muestra el funcionamiento del proceso modificado de DSI.

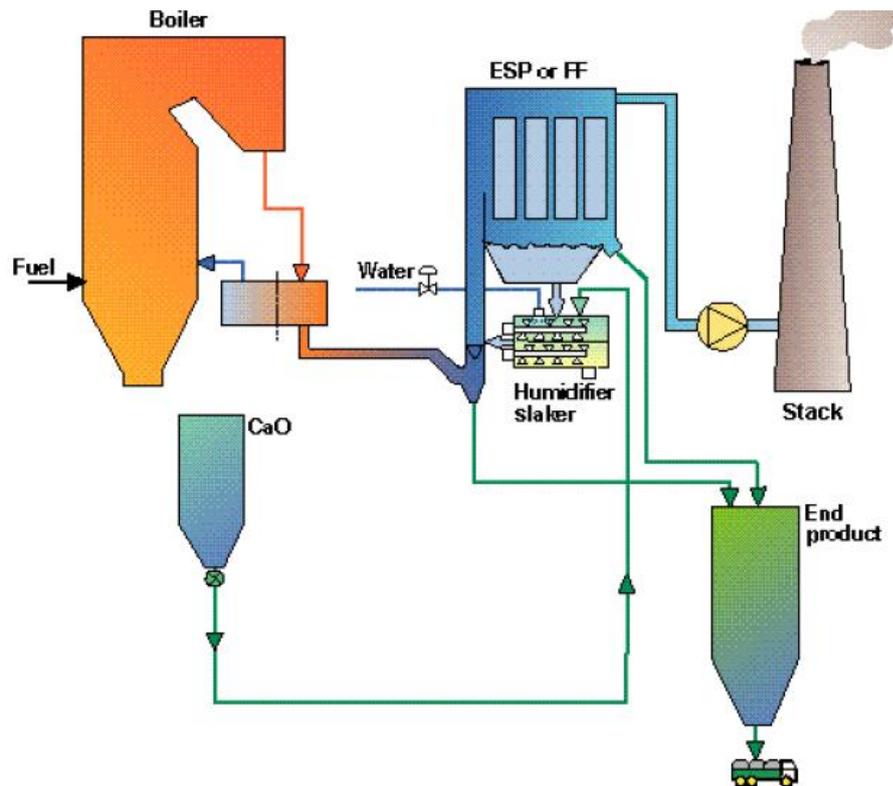


Figura 5: Proceso modificado de DSI (Eurelectric, 2006).

La compañía polaca de electricidad “Elektrownia Laziska” junto a ABB Environmental Systems realizaron una investigación a partir del año 1984, en la que instalaron filtros de mangas después de este proceso de desulfuración para comprobar la eficiencia de eliminación del SO_2 . Sus estudios se centraron en las pruebas iniciales de humidificación del polvo que realizaron en el laboratorio de investigación y desarrollo en Växjö (Suecia), y en los resultados operativos de la unidad a escala industrial.

Tras el estudio, pudieron comprobar que el sistema tiene costes de inversión muy bajos y además ofrece una buena eliminación del SO_2 en carbones con contenidos bajos y medios de azufre, menores o iguales al 1,5% de azufre en peso. Además también se justificó que el sistema resulta ideal para renovaciones de plantas ya existentes en las

que existe poco espacio disponible, así como para modernizar filtros electrostáticos o reconvertirlos a instalaciones de filtros de mangas.

3.3.2. Proceso Hypas Sorbent Injection (HSI)

Esta es una de las variantes más extendidas de este proceso (Figura 6), aquí las cenizas volantes son eliminadas previamente por un sistema de eliminación de partículas controlado. A continuación, se inyecta agua para enfriar y humidificar el gas. Posteriormente, una mezcla de cal y sólidos reciclados se inyectan dentro de este gas humidificado para reaccionar con el SO_2 .

Los subproductos de la reacción y las cenizas remanentes son recogidas por un filtro de mangas. Parte del reactivo recogido en el filtro es reutilizado y añadido con reactivo fresco para mejorar las eficiencias de eliminación del SO_2 y la utilización de los reactivos (Srivastava & Jozewicz, 2001).

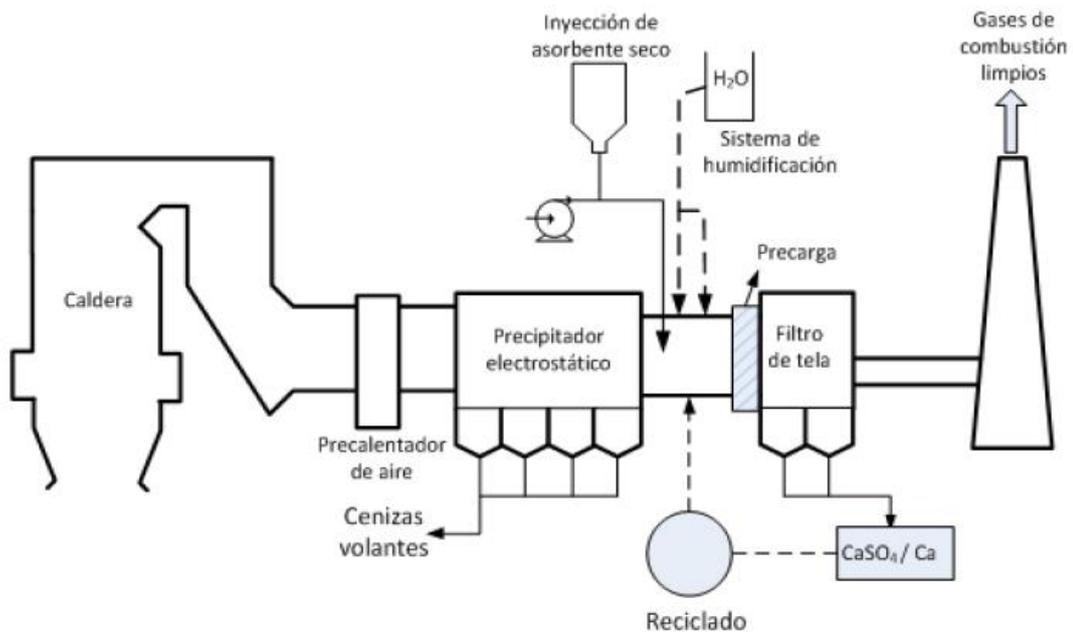


Figura 6: Hypas Sorbent Injection (Aranda, 2014).

Con este sistema modificado se consigue que la recirculación de los absorbentes sin reaccionar sea más fácil debido a que se han eliminado previamente las partículas de los gases de combustión y, por lo tanto, se alcancen mejoras en la utilización del mismo, todo esto debido a la instalación del filtro previo.

3.4. Inyección híbrida de absorbente

Esta técnica de inyección híbrida de absorbente es una combinación entre la inyección de absorbente en el hogar de la caldera y la inyección de absorbente en los conductos. En este proceso, el absorbente utilizado es la caliza. Esta técnica aparece como medida para aumentar la eficiencia de eliminación de SO_2 de estos procesos, y para mejorar la utilización de los absorbentes (Miller, 2011).

Estos sistemas utilizan unos tratamientos posteriores a la cámara de combustión, que son los siguientes:

- Inyección de un segundo absorbente dentro del conducto, que normalmente son compuestos de sodio, y humidificación en un tanque específico.
- La humidificación del CaO sin reaccionar y, dependiendo del proceso, puede incluso aumentar hasta un 90% la eficiencia de eliminación.

Como ya se explicó en el *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants* (2006), y se siguió confirmando en el Documento BREF: *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión* en 2013, las ventajas que nos proporciona esta técnica son las siguientes:

- Absorbente económico y que se encuentra en grandes cantidades.
- Proceso sencillo y de fácil mantenimiento.
- No necesita gestionar sus lodos, ni requiere tratamiento de sus aguas residuales.
- Adaptable y fácil de instalar a centrales existentes. Además, la zona de instalación es reducida debido al tamaño compacto de los equipos.
- Sus costes de inversión y funcionamiento son muy reducidos.
- Mayor eficiencia de eliminación del SO_2 que para otros procesos de inyección de absorbente seco.

3.5. Depuración seca en lecho fluido circulante (LFC)

Aunque esta técnica de depuración seca (Figura 7) es muy distinta a las de inyección de absorbente, se incluye dentro de este tipo de procesos.

La cal hidratada se inyecta directamente en el reactor de lecho fluido circulante, y la cal se puede apagar en el mismo lugar en un proceso por separado (Srivastava R. et al., 2000).

El gas de combustión procedente del precalentador de aire entra en el fondo del reactor y fluye verticalmente hacia arriba a través de la zona de Venturi. El Venturi está diseñado para proporcionar una distribución adecuada del flujo dentro del intervalo de

funcionamiento del recipiente, aquí primero se acelera el gas y, a continuación, se desacelera, antes de entrar en el recipiente cilíndrico superior. La parte superior del recipiente está diseñada para acomodar la masa del material del lecho necesaria para alcanzar el tiempo de contacto deseado entre el calcio (Ca) y el dióxido de azufre (SO₂). Los elementos externos, como el material recirculante, el reactivo nuevo y el agua de condicionamiento del gas, se introducen en el gas en la zona divergente del Venturi (Documento BREF, 2013).

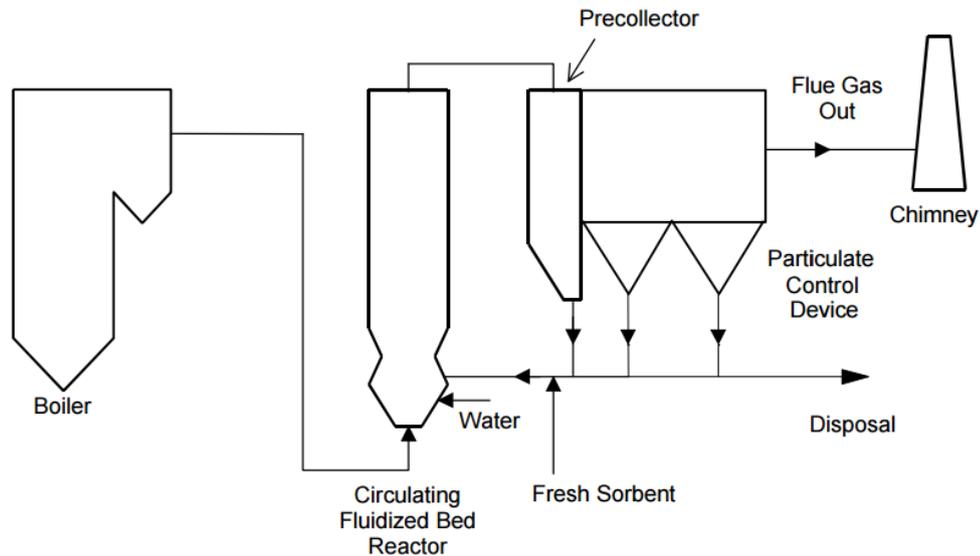


Figura 7: Desulfuración seca en lecho fluido circulante (Srivastava R. et al., 2000).

Características de la desulfuración seca en lecho fluido circulante (LFC) (Prieto, 2000):

- Con este proceso, el área efectiva es mayor, lo que permite capturar casi todo el SO₂ del gas. De este modo se elimina el problema de la corrosión de las vías del gas que genera la niebla condensada del SO₃.
- Proceso no complicado y de mantenimiento sencillo, ya que no se necesita ningún equipo mecánico.
- Altas eficiencias de combustión usando combustibles “difíciles”, debido a que tienen un elevado tiempo de residencia en la caldera.
- Se trata de un proceso ya maduro, debido a que las características anteriores lo han hecho interesante y se ha trabajado mucho hasta alcanzar la madurez actual de la tecnología. Se ha pasado de las plantas piloto a pequeñas plantas de calefacción, plantas para la autogeneración y, pequeños grupos para centrales térmicas, hasta grandes grupos para la generación de energía eléctrica.

3.6. Aprovechamiento de subproductos

La eliminación de SO₂ de los gases de combustión da lugar a un residuo sólido que debe ser eliminado o reutilizado; cuando el residuo se reutiliza pasa a ser un subproducto (Chen et al., 2001), de manera que se puede obtener un beneficio de él.

Los subproductos que se obtienen una vez realizado un proceso de desulfuración seca se componen generalmente de absorbente sin reaccionar y cenizas volantes de carbón (Bigham et al., 2005).

Los residuos obtenidos tras la desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos son residuos peligrosos, por lo tanto, deben ser estabilizados previamente a su uso como subproductos. Los usos más comunes para los subproductos obtenidos una vez realizada la estabilización son los siguientes:

- Producción de tableros de yeso.
- Material de relleno fluido.
- Aditivos de cemento.
- Bloques de hormigón.
- Estabilización de desechos.
- Construcción de carreteras y pistas .
- Sellado de porciones de terreno, por su gran impermeabilidad (Curry, 2013).
- Recuperación de minas.
- Enmiendas agrícolas (Baligar et al., 2011).

Aunque el aprovechamiento de los subproductos no es un apartado específico en la desulfuración de los gases de combustión, puede ser una apuesta efectiva para convencer al usuario para que instale estos equipos. Esto es debido a que con el aprovechamiento de los subproductos obtenidos tras la desulfuración se puede obtener un beneficio, que puede reducir los costes generados por el sistema de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos. Este beneficio puede venir dado por el coste cero al eliminar los residuos de la central o por la venta de estos.

Para realizar un uso beneficioso y ambientalmente seguro de los subproductos de desulfuración de gases de combustión, es necesario un conocimiento detallado de sus propiedades químicas y físicas.

Las distintas aplicaciones de los subproductos dependen en gran medida de sus propiedades mineralógicas, por lo que Kost et al., realizaron en 2005 un estudio de las propiedades mineralógicas de los subproductos en trece lugares que representan las tecnologías de

desulfuración seca. Los resultados también fueron publicados en otro artículo por Bigham et al., en 2005 dando más datos representativos del estudio.

Las pruebas para inyección en conductos se realizaron en la planta American Electric Power (AEP), Beverly, OH. Y las pruebas de inyección en etapas múltiples de cal (LIMB) se realizó en la planta de First Energy (Ohio Edison) Edgewater, Lorain, OH.

En primer lugar, se realizó una caracterización mineralógica de los subproductos obtenidos después de la desulfuración.

Una vez realizado el experimento anterior, se estudió el porcentaje en peso de los elementos mayoritarios. De este modo, se podrá realizar un estudio del beneficio que se puede obtener de los subproductos. Los resultados obtenidos en el análisis se muestran en la Tabla 7.

También se realizaron otras pruebas para ver los posibles usos de los subproductos obtenidos como fueron pruebas de hinchazón y de equilibrio de los subproductos a largo plazo.

La composición química de todas las muestras estuvo dominada por Ca, S, Al, Fe y Si. Además, se observó que el S, el Ca y el Mg aparecieron, principalmente, en formas solubles en agua o en ácido, asociadas a los absorbentes utilizados en la desulfuración.

Es importante apuntar que muchas de las propiedades físicas y químicas de las muestras se asocian a la calidad del carbón utilizado en la combustión, en lugar de al propio proceso de combustión o de desulfuración de SO₂ utilizado.

Para usar estos subproductos con fines ingenieriles, las pruebas de hinchazón fueron un factor clave para ver si podrían utilizarse o no. Los resultados fueron favorables, la mayoría de las muestras mostraron poca o ninguna tendencia a hincharse, pero varias exhibieron una expansión inmediatamente después de la ser humedecidas o un cierto tiempo después, normalmente después de 10 días o más.

El uso de estos subproductos con fines ecológicos o agronómicos implica calificar sus minerales exhaustivamente, y que la tabla anterior pueda dar una idea de sus posibles utilidades. Aunque son buenos subproductos para utilizar con estos fines, hay que apuntar que tienen un problema potencial asociado a los metales pesados que aparecen en el producto que se recoge tras la desulfuración.

En el estudio de Chen et al. (2001) se concluyó que es aconsejable la aplicación de estos subproductos en el terreno debido a que son alcalinos, gracias a los absorbentes utilizados, y suelen contener muchos nutrientes de las plantas; además no se observaron problemas de contaminación del suelo, incluso para tasas muy altas en el uso de los subproductos, lo cual indica que estos materiales pueden aplicarse con seguridad a los suelos agrícolas.

Proceso de desulfuración seca	Número de muestra	Porcentaje en peso							
		Cenizas volantes	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂	CaSO ₄	CaSO ₃ ·0,5H ₂ O	MgO	Total
Inyección en conductos	1	28	9		38		21		96
	2	23	12		40		24		99
	3	46	8		10		33		97
	4	30	4		36		26		96
	5	46	8		11		29		94
	6	48	5		5		28		86
Inyección en etapas múltiples de cal	7	49	20	12	10	11			104
	8	57	16		4	14		16 ^A	107
	9	35	15		9	21 ^B		23 ^C	104
	10	48	10	5	3	21		16	103
	11	42	14	4	2	24		18	104
	12	79	7	7	2	7			102
	13	38	14	10	4	18		21	105
	14	71	8	6	3	13			101
	15	51	10	10	5	25			101
	16	67	9	8	3	15			102
	17	52	14	11	5	22			104
	18	30	15	28	5	25			103

Tabla 7: Datos mineralógicos semicuantitativos (Bigham et al., 2005).

Nota: ^A Incluye un 10% de Mg (OH)₂.

^B Incluye un 11% de CaSO₄·2H₂O.

^C Incluye un 19% de Mg (OH)₂.

A través de los estudios anteriores, se puede considerar los residuos generados tras la desulfuración de los gases de combustión, como productos de los cuales las centrales térmicas podrán obtener un beneficio a la hora de deshacerse de él, evitando a su vez tener que realizar una gestión de residuos propiamente dicha.

Otro punto a su favor es que al obtener un beneficio en la venta de estos subproductos, el coste de operación de un sistema de desulfuración mediante inyección de absorbente seco disminuirá, siendo este uno de los principales atractivos para su puesta en funcionamiento.

4. TIPOS DE ABSORBENTES

La composición de los gases de combustión depende normalmente del proceso en el que estos son generados (Fernández, 2000). Aunque los compuestos existirán en diferentes proporciones, de manera general los gases de combustión contendrán lo siguiente (Castro et al., 2001):

- Ceniza volante (polvo).
- Compuestos orgánicos volátiles (VOC).
- Componentes ácidos: ácido clorhídrico (HCl), óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), ácido fluorhídrico (HF) y óxidos de nitrógeno (NO y NO_2).
- Metales pesados (plomo, mercurio, cadmio,...).
- Dioxinas y furanos.

En este capítulo se van a estudiar los tipos de absorbentes específicos para el dióxido de azufre (SO_2), debido a que se trabajará selectivamente en la eliminación de este compuesto de los gases de combustión.

La inyección de absorbente seco en desulfuración presenta como limitación importante, su baja capacidad de absorción del SO_2 con respecto a otras tecnologías de desulfuración húmedas. Por lo tanto, es muy importante que, además de elegir el tipo de absorbente por sus características, se ajuste el tiempo mínimo de residencia del gas de combustión entre el punto de inyección y el equipo de separación de partículas que será un precipitador electrostático.

La inyección del absorbente se realiza directamente en los conductos, y su relación molar Ca/S debe ser relativamente elevada, con una relación molar superior al 1,5. Dependiendo si se usa un absorbente en base sodio o en base calcio la relación molar será distinta, pero en este caso se utilizan absorbentes en base calcio, debido a que un absorbente en base sodio no tendrá sentido si no es usado como aditivo, ya que no es económicamente viable para relaciones molares mayores de 1. Según Fernández (2000), se puede conseguir una captura de SO_2 del 50-60% para una relación molar Ca/S = 2.

Además, si se busca aumentar el porcentaje de absorción de SO_2 del sistema, puede mejorarse inyectando aditivos como el hidróxido de sodio (NaOH) o el cloruro de calcio (Cl_2Ca); de este modo, la higroscopicidad obtenida permite que se incremente la humedad de las partículas, dando un mayor grado de avance a la reacción.

También, debe tenerse en cuenta que el proceso puede complicarse por el riesgo de taponamientos, debido a la presencia de un material sólido, por lo que es importante realizar un buen manejo de los absorbentes, e inyectarlos con las características indicadas para cada tipo de compuesto.

Por consiguiente, esta tecnología será adecuada para casos como en el que se va a trabajar en este TFM, es decir, cuando se vayan a desulfurar gases procedentes de combustibles con bajo contenido en azufre (hasta un 1,5% en peso) y con un nivel relativamente bajo de SO_2 , es decir, que no superen excesivamente los valores límite de emisión.

Los objetivos que se buscan alcanzar con el uso de diferentes tipos de absorbentes son los siguientes:

- Reutilizar en la medida de lo posible el absorbente utilizado y caracterizar el residuo final, en busca de una valorización de éste.
- Minimizar el uso de agua, por lo que es muy interesante el uso de una tecnología de desulfuración seca.

Aunque existe una gran cantidad de reactivos absorbentes, en este apartado se estudia sólo una parte de ellos, que se incluirán en el estudio tecno-económico. Los absorbentes más comunes utilizados para la desulfuración mediante inyección en conductos son en base calcio o sodio (secos o en suspensión).

Los absorbentes de base calcio tienen unas características de desulfuración muy parecidas entre sí, consiguiendo una eficiencia de eliminación del SO₂ entre el 50% y el 60%, para características de operación similares (Gutiérrez Ortiz y Ollero, 2008). El hecho de que se use un tipo de absorbente u otro depende mayormente del precio y la disponibilidad comercial de estos. Lo mismo ocurre con los absorbentes de base sodio, estos estarán representados a continuación pero sólo se utilizarán como aditivos, debido a que no son económicamente viables para este tipo de desulfuración.

4.1. Óxido de calcio (CaO)

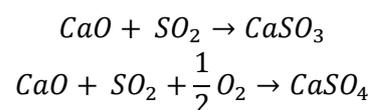
El óxido de calcio es un producto alcalino también conocido como cal viva. Se obtiene a través de un proceso de calcinación del carbonato cálcico (CaCO₃) a alta temperatura, aproximadamente a unos 900°C, como se indica en la siguiente reacción:



Las propiedades del óxido de calcio dependen de su composición química y del tratamiento térmico al cual el mineral haya sido sometido durante la calcinación, determinando de este modo su fuerza de reactividad.

Este absorbente se inyecta como una suspensión de cal, con una granulometría muy fina, en la corriente de los gases de combustión, con un tiempo de contacto corto de 8 a 10 segundos.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



A continuación, todo el sólido que se genera es separado del gas en un equipo de separación de partículas.

En la Tabla 8 que aparece a continuación están representadas las propiedades generales del óxido de calcio.

PROPIEDADES GENERALES DEL ÓXIDO DE CALCIO	
Aspecto y Color	Polvo blanco higroscópico
Olor	Inodoro
Peso molecular	56,079 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	2850°C
Punto de fusión	2572°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	3,3 g/cm ³
Solubilidad en agua	Alta

Tabla 8: Propiedades generales del óxido de calcio.

Dependiendo del proceso que se utilice, el óxido de calcio es el absorbente más rentable y natural usado en desulfuración. Además actúa eliminando también otros gases ácidos como son el ácido clorhídrico (HCl), el ácido fluorhídrico (HF) y los óxidos de nitrógeno (NO_x).

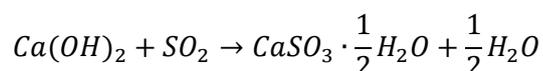
4.2. Hidróxido de calcio (Ca(OH)₂)

El hidróxido de calcio también es conocido como cal hidratada o apagada. Se trata de un polvo seco y blanco que se obtiene a través de un proceso de hidratación del óxido de calcio (CaO), como se indica en la siguiente fórmula:

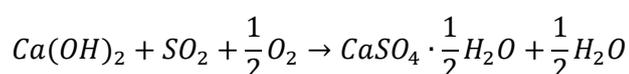


Además de por hidratación, se puede obtener como subproducto procedente de residuos cálcicos de procesos de fabricación de diversas sustancias.

Cuando se inyecta directamente en la corriente de los gases de combustión a través de los conductos reacciona así con el dióxido de azufre:



También, se puede dar esta otra reacción:



El hidróxido de calcio se trata de un absorbente alcalino, con un pH de aproximadamente 12,4.

En la Tabla 9 que aparece a continuación están representadas las propiedades generales del hidróxido de calcio.

PROPIEDADES GENERALES DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO	
Aspecto y Color	Polvo blanco seco
Olor	Inodoro
Peso molecular	74,094 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	2850°C
Punto de fusión	550°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	2,211 g/cm ³
Solubilidad en agua	Baja

Tabla 9: Propiedades generales del hidróxido de calcio.

Las propiedades principales que se buscan en este absorbente son:

- Tamaño de partículas muy fino, para acelerar la transferencia de masa de las reacciones.
- Elevada reactividad. Se obtiene con una correcta combinación del tamaño, superficie específica y pureza. Cuando tiene una alta superficie específica, se aumenta la eficiencia de absorción de los contaminantes. La pureza del absorbente depende del óxido de calcio del cual se obtiene.

El hidróxido de calcio junto al óxido de calcio es uno de los absorbentes más rentables y naturales usados en desulfuración. Además, permite eliminar otros contaminantes de los gases de combustión.

Gutiérrez Ortiz y Ollero desarrollaron en 2008 un modelo del proceso de inyección de absorbente en el conducto para la desulfuración de gases de combustión, debido a que esta tecnología ofrece una solución económica para el retrofitting de diversas instalaciones.

Este modelo se desarrolló en una planta piloto situada dentro de una central eléctrica de 550 MWt en el sur de España. El carbón que se quemó en la caldera para el estudio fue carbón bituminoso colombiano y sudafricano con un contenido en azufre inferior al 0,7%

en peso. La composición de los gases de combustión representativa es de O₂ al 6,3%, 12,3% de CO₂, 74,1% de N₂, 7,2% de H₂O y 400 ppm de SO₂.

Realizaron un análisis de sensibilidad de las distintas variables, lo cual resultará adecuado para posteriores diseños de operaciones que usen esta tecnología. Las variables que se estudiaron más profundamente por sus resultados significativos fueron: la relación molar Ca/S (1,0-2,4), la humedad relativa (50-90%), la precolección de cenizas volantes (0-8 g/Nm³) y la relación de recirculación (0-10).

Se comprobó que con el aumento de la relación molar Ca/S se obtenían mayores eficiencias de eliminación del SO₂, pero a su vez la conversión del absorbente era menor.

La recirculación permite hacer uso del absorbente no gastado. Se observó que una relación de recirculación de 10 produce un incremento medio de 20% y 30% de eficiencia de eliminación de SO₂ en el conducto para una relación molar Ca/S de 1,0 y 2,4, respectivamente. También, se observó que con valores de recirculación de 7 a 10, no existe una eficiencia de eliminación significativa, ya que sólo se pudo demostrar un aumento del 3,5%. Además, valores mayores de recirculación conducen a tiempos de residencia mayores para conseguir una eficiencia de eliminación de SO₂ adecuada.

En la Figura 8 está representada la eficiencia de eliminación del SO₂ modificando la relación de recirculación del absorbente, la relación molar Ca/S y la cantidad de cenizas volantes que hay en los gases. En el eje abscisas se representa la aproximación a la temperatura de saturación adiabática y en el eje de ordenadas la eficiencia global de desulfuración.

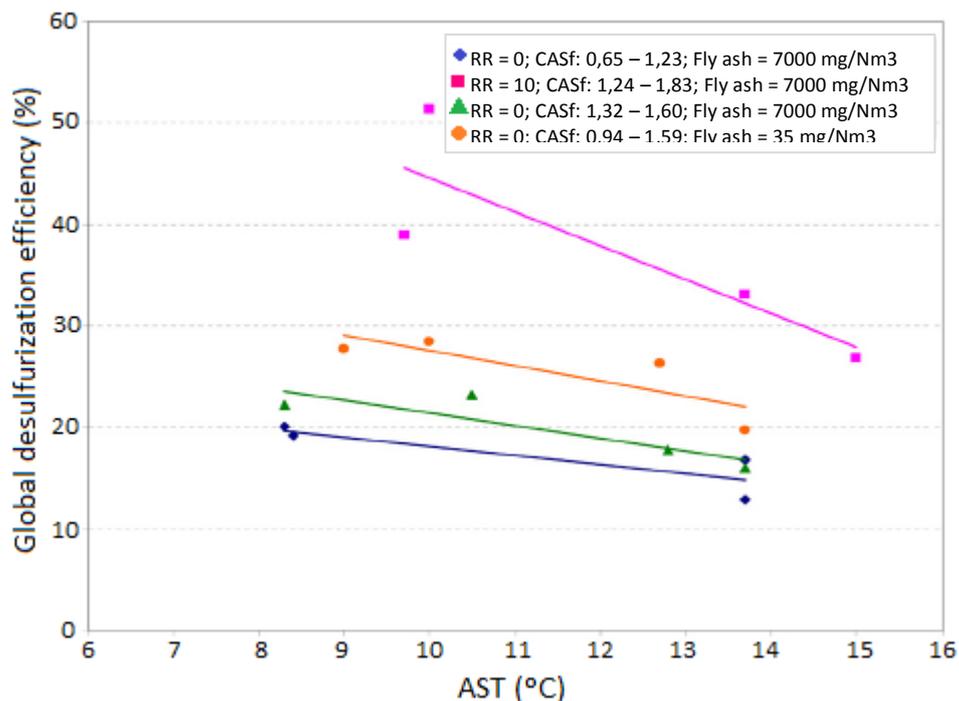


Figura 8: Efecto de la recirculación del absorbente (Gutiérrez Ortiz y Ollero, 2008).

La recirculación del absorbente parcialmente convertido da como resultado la reducción de la relación molar Ca/S requerida, aumentando así su utilización y reduciendo su consumo.

A su vez, se observó que cuando no existían cenizas volantes en los gases de combustión, el tiempo de residencia necesario era mayor; por lo que su precolección demostró tener un efecto beneficioso significativo sobre el rendimiento de desulfuración. Asimismo, cuando la relación molar Ca/S aumenta, la proporción de absorbente en fase sólida también aumenta y el tiempo de residencia del absorbente es mayor, aumentando así el rendimiento de desulfuración mientras se reduce la conversión de absorbente.

En la Figura 9 aparece representada la eficiencia de eliminación del SO₂ en los gases de combustión variando la humedad relativa del absorbente y la relación molar Ca/S.

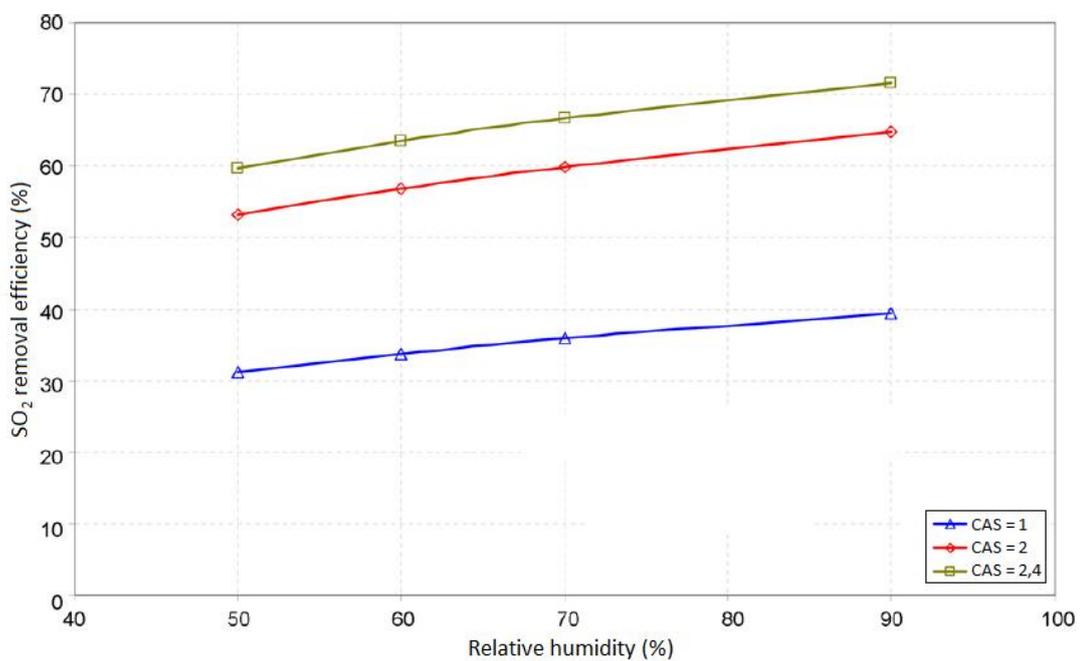


Figura 9: Efecto de la humedad relativa del absorbente (Gutiérrez Ortiz y Ollero, 2008).

Quando existe una precolección de cenizas volantes, un aumento de la humedad relativa conduce a mayores eficiencias de eliminación de SO₂, debido a que la velocidad de reacción es más rápida. En un gas casi saturado, con una humedad relativa del 90%, la eficiencia de desulfuración aumenta aproximadamente un 10%, comparada con cuando hay una humedad relativa del 50%. Pero cuando el cambio de humedad relativa no es tan grande, el efecto en la eliminación de SO₂ no es tan fuerte, y apenas será significativo.

4.3. Carbonato de calcio (CaCO₃)

Se encuentra, frecuentemente, en la naturaleza en diferentes formas y grados de pureza. Aparece formando rocas, y es el principal componente de los caparazones y las conchas de animales marinos, y de los esqueletos de muchos organismos. Este compuesto puede encontrarse en las rocas sedimentarias y en las metamórficas, que suelen tener otros elementos como magnesio, hierro y manganeso, que afectarán a la dureza y blancura.

En la Tabla 10 se representan las propiedades generales del carbonato de calcio.

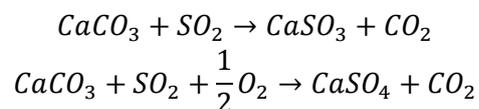
PROPIEDADES GENERALES DEL CARBONATO DE CALCIO	
Aspecto y Color	Polvo blanco-canela
Olor	Inodoro
Peso molecular	100,088 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	1339°C
Punto de fusión	825°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	2,78 g/cm ³
Solubilidad en agua	Insoluble

Tabla 10: Propiedades generales del carbonato de calcio.

Es la sal de calcio más abundante en la naturaleza, pero hasta que adquiere la forma en que se comercializa, este absorbente sufre un complejo proceso químico.

Normalmente, la mayoría del carbonato de calcio utilizado es extraído en la minería.

Cuando se inyecta directamente en la corriente de los gases de combustión a través de los conductos reacciona de esta manera con el dióxido de azufre:



4.4. Bicarbonato de sodio (NaHCO₃)

El bicarbonato de sodio se inyecta seco y finamente molido, directamente en los gases de combustión a tratar.

El bicarbonato de sodio se trata de un absorbente alcalino, con un pH mayor de 7; tiene un ligero sabor alcalino parecido al del carbonato de sodio, pero menos fuerte y más salado.

Se puede encontrar como mineral en la naturaleza o se puede producir artificialmente. Cuando se produce de manera artificial, normalmente se hace mediante el proceso de Solvay.

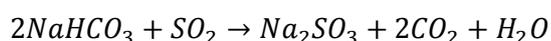
En la Tabla 11 se muestran las propiedades generales del bicarbonato de sodio.

PROPIEDADES GENERALES DEL BICARBONATO DE SODIO	
Aspecto y Color	Polvo blanco cristalino
Olor	Inodoro
Peso molecular	84,006 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	No hierve, se descompone
Punto de fusión	Comienza a perder CO ₂ a 50°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	2,173 g/cm ³
Solubilidad en agua	Alta

Tabla 11: Propiedades generales del bicarbonato de sodio.

La temperatura de los gases de combustión en el punto de inyección del absorbente es superior a 140°C. Por lo que, si el tiempo de residencia del bicarbonato de sodio en el gas de combustión antes del equipo de separación de partículas es inferior a 1 segundo, es necesario el uso de un reactor de contacto, y no se podrá utilizar esta técnica (Wu C.F. et al., 2004).

Cuando el bicarbonato de sodio se inyecta directamente en la corriente de los gases de combustión a través de los conductos reacciona así con el dióxido de azufre:



El bicarbonato de sodio actúa neutralizando los óxidos de azufre (SO₂ y SO₃), pero a su vez también neutraliza otros gases ácidos como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido fluorhídrico (HF), formando sales de sodio como cloruro de sodio (NaCl), sulfato sódico (Na₂SO₄), fluoruro sódico (NaF) y carbonato sódico (Na₂CO₃).

Wu et al., desarrollaron en 2004 un modelo matemático para la simulación de la inyección seca de bicarbonato de sodio para eliminar el dióxido de azufre de los gases de combustión con la ayuda de un filtro de tela. El modelo se puede separar en dos etapas diferenciadas. En la primera etapa se inyectan partículas de NaHCO₃ en la corriente del gas de combustión. La segunda etapa tiene lugar en el filtro de mangas, donde se recoge el absorbente con las moléculas que ha logrado captar y las cenizas volantes. Este equipo

de separación de partículas se comporta como un reactor de lecho fijo de profundidad variable.

Para medir la eficiencia de desulfuración de este absorbente se realiza una evaluación con diferentes condiciones operativas tales como temperatura del sistema, tamaño de partícula, tiempo de residencia, relación estequiométrica normalizada, concentración de dióxido de azufre y tiempo de descomposición. En el estudio se demostró que los factores principales que afectan al proceso son la temperatura, el tamaño de partícula y la concentración de SO_2 en el gas de combustión

La eficiencia de eliminación de SO_2 aumenta a una velocidad muy rápida y constante después de 200 segundos a temperaturas de 127°C o superiores. No obstante, para todos los parámetros operativos las máximas eficiencias se alcanzan a una temperatura entre los $127\text{--}150^\circ\text{C}$, debido a que a temperaturas mayores comienza la descomposición térmica del NaHCO_3 .

Se estudió cómo afecta el tamaño de partícula en los parámetros de descomposición y sulfatación y se demostró que, a medida que aumenta el tamaño de partícula, la velocidad en la eficiencia de eliminación aumenta rápidamente, con mayores eficiencias de eliminación en todas las condiciones operativas.

Se consigue la eficiencia máxima de eliminación de SO_2 con partículas menores a $20\ \mu\text{m}$. Como se puede comprobar en la Figura 10 con tamaños menores de partícula la eficacia de eliminación es relativamente insensible.

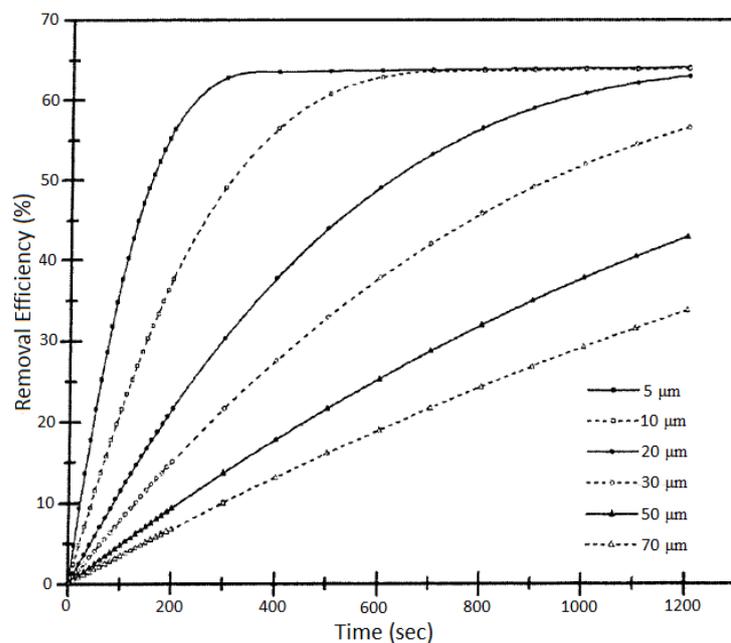


Figura 10: Sensibilidad de eliminación de SO_2 según el tamaño de partícula (Wu et al., 2004).

También, se consiguieron mayores eficiencias de eliminación de SO₂ para mayores concentraciones de SO₂ en los gases de combustión, debido a que se aumenta la velocidad de reacción.

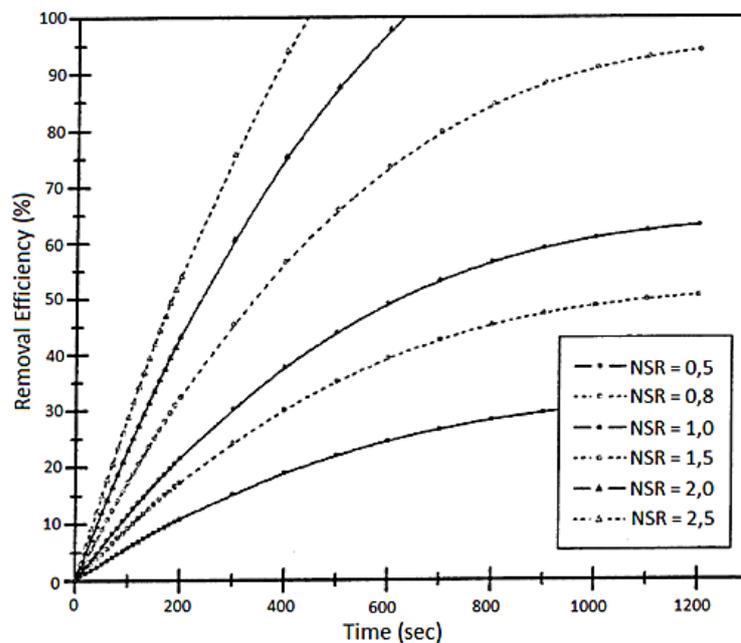


Figura 11: Sensibilidad de eliminación de SO₂ según la relación molar Na/S (Wu et al., 2004).

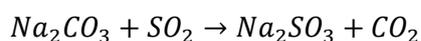
Como muestra la Figura 11, también es importante la relación molar Na/S. Una relación molar más alta en la proporción de Na/S produce mayores eficiencias, pero ese aumento también conduce a una menor utilización del absorbente, teniendo que aumentar la relación de recirculación para conseguir eficiencias similares.

4.5. Carbonato de sodio (Na₂CO₃)

El carbonato sódico es también conocido como sosa. En ocasiones, se le conoce con el nombre de sosa Solvay, debido al proceso que se utiliza para su obtención. El carbonato de sodio es un compuesto capaz de corroer el aluminio, el hierro y el plomo.

Se encuentra presente en la naturaleza, aunque también se puede obtener mediante el proceso Solvay.

Cuando el carbonato de calcio se inyecta directamente en la corriente de los gases de combustión a través de los conductos reacciona de esta manera con el dióxido de azufre:



En la Tabla 12 que aparece a continuación están representadas las propiedades generales del carbonato de sodio.

PROPIEDADES GENERALES DEL CARBONATO DE SODIO	
Aspecto y Color	Polvo blanco translúcido
Olor	Inodoro
Peso molecular	105,988 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	1600°C
Punto de fusión	851°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	2,53 g/cm ³
Solubilidad en agua	Alta

Tabla 12: Propiedades generales del carbonato de sodio.

4.6. Trona ($\text{Na}_3(\text{HCO}_3)(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

La trona es una sal doble de bicarbonato sódico y carbonato sódico. Además de cómo trona, comercialmente puede encontrarse etiquetado como sal sódica del ácido carbónico, sesquicarbonato de sodio e hidrogendicarbonato trisódico. También se llama así a una mezcla equimolar de las dos sales, que contenga agua y esté suministrada en forma de polvo (Barthelmy, 2014).

En la Tabla 13 están representadas las propiedades generales de la trona.

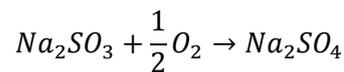
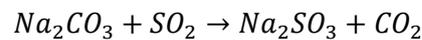
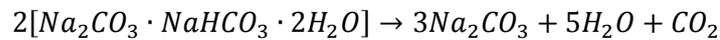
PROPIEDADES GENERALES DE LA TRONA	
Aspecto y Color	Polvo blanco cristalino
Olor	Inodoro
Peso molecular	226,024 g/mol
Punto de ebullición a 101,325 kPa	No hierve, se descompone
Punto de fusión	525°C
Densidad relativa (H ₂ O = 1)	2,112 g/cm ³
Solubilidad en agua	Alta

Tabla 13: Propiedades generales del sesquicarbonato de sodio.

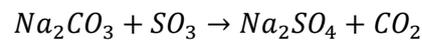
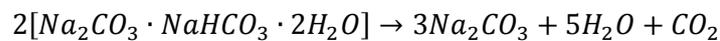
Normalmente, la trona que se comercializa para la eliminación de SO_2 de los gases de combustión es el sesquicarbonato de sodio ($Na_2CO_3 - NaHCO_3 - 2H_2O$). Este dihidrato aparece en la naturaleza en un tipo de rocas sedimentarias que son las evaporitas.

El sesquicarbonato de sodio es una sal alcalina, con un pH de 10,5. Generalmente, la proporción de la que se compone es de entre un 35-38,6% de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) y un 46,4-50% de carbonato de sodio (Na_2CO_3).

El sesquicarbonato de sodio no se funde a temperaturas elevadas, a diferencia del bicarbonato de sodio, lo cual le da ventaja frente a éste. Este absorbente experimenta una rápida calcinación del bicarbonato de sodio que posee y lo convierte en carbonato de sodio, cuando se calienta por encima de $135^\circ C$. Las reacciones que tienen lugar con el dióxido de azufre al inyectarlo en el conducto son las siguientes:



A su vez, la trona también reaccionará con el óxido de azufre (SO_3) según las siguientes reacciones:



Maziuk (2015) realizó un estudio en una planta de vidrio comercial en Verona (Italia) para realizar la patente de un nuevo método de eliminación del dióxido de azufre de una corriente de gas de combustión. El estudio se realizó con una concentración de SO_2 en el gas de combustión de 800 ppm, y se usó una trona comercial llamada T-200[®] de Solvay Chemicals.

En este estudio se observó que el proceso de inyección de trona no requiere de ningún equipo de suspensión o reactor si la trona se inyecta seca en el conducto de los gases de combustión. Además, se demostró que la temperatura del gas de combustión depende de la zona en la que se quiera ubicar el sistema de inyección del absorbente; por lo que comprobó que la temperatura ideal de los gases de combustión para llevar a cabo la inyección de la trona está entre $371 - 399^\circ C$.

Otro de los parámetros estudiados es la relación molar Na/S en la cual se debería inyectar el absorbente, y comprobó que debía estar entre 1,0 y 1,5. Con una relación molar Na/S de 1,2 se consiguió una eliminación de SO_2 del 80%; con la misma relación molar se realizó una prueba con bicarbonato de sodio y se observó que la eliminación era significativamente inferior. Además, se inyectó trona con una relación molar Na/S de 1,5

en un intervalo de temperaturas entre 399 y 430°C, y se alcanzaron eficiencias de eliminación de hasta el 91%, para este rango de temperaturas elevadas.

Finalmente, gracias a la realización de este estudio se vio que la trona podía ser utilizada como un método de eliminación de SO₂ a temperaturas elevadas, usando menos cantidad de absorbente, y además con menor acumulación de sólidos en el equipo de separación de partículas; en comparación con el uso de bicarbonato de sodio como absorbente.

5. ESTUDIO TECNO- ECONÓMICO PARA EL RETROFITTING

En el presente capítulo se realizará un estudio tecno-económico de los equipos de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en una central térmica de carbón existente, partiendo de los equipos implicados en el proceso de desulfuración.

El estudio tecno-económico se realizará teniendo en cuenta una central térmica modelo, así como los tipos de absorbentes explicados en el Capítulo 4. Los absorbentes estudiados han sido elegidos debido a su bajo precio, a su gran disponibilidad en el mercado y/o a la eficiencia que se consigue en este tipo de desulfuración.

5.1. Equipos integrados en la inyección de absorbente seco en conductos

En este apartado, se exponen, brevemente, los equipos necesarios para la instalación de un sistema de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en los conductos de una central térmica de carbón existente, así como los ya disponibles en ella.

La central térmica modelo que se usará como referencia tendrá una potencia térmica bruta de 350 MWt.

En las Tablas 14, 15 y 16 aparecen reflejados los datos de la central que se toma como modelo para la realización del TFM. En estas tablas se muestran datos de los gases en diferentes puntos de la central térmica; estos son el caudal, la temperatura, la presión y el oxígeno contenido en ellos, para diferentes regímenes de operación

	Potencia bruta	350 MWt	Potencia neta	335 MWt
	Combustible	Bituminoso		
	Caudal	Temperatura	Presión	Oxígeno
	Nm ³ /h	°C	mm.w.c	% vol (base húmeda)
Gas a almacenar	1.152.770	134	-30/-60	6,3
Gas de entrada al ventilador de tiro inducido	1.152.770	136	-180	6,3
Gas de entrada al precalentador de aire	1.152.770	336	-50	2,6
Gas de salida de caldera	1.152.770	353	-30	2,6
Potencia - IDF (kW)	1700			

Tabla 14: Datos de la central (I).

	Potencia bruta	230 MWt	Potencia neta	219 MWt
	Combustible	Bituminoso		
	Caudal	Temperatura	Presión	Oxígeno
	Nm ³ /h	°C	mm.w.c	% vol (base húmeda)
Gas a almacenar	925.112	130	-55/-75	8,0
Gas de entrada al ventilador de tiro inducido	925.112	132	-130	8,0
Gas de entrada al precalentador de aire	925.112	315	-30	4,3
Gas de salida de caldera	925.112	330	-15	4,3
Potencia - IDF (kW)				900

Tabla 15: Datos de la central (II).

	Potencia bruta	190 MWt	Potencia neta	180 MWt
	Combustible	Bituminoso		
	Caudal	Temperatura	Presión	Oxígeno
	Nm ³ /h	°C	mm.w.c	% vol (base húmeda)
Gas a almacenar	763.740	125	-70/-80	8,7
Gas de entrada al ventilador de tiro inducido	763.740	126	-108	8,7
Gas de entrada al precalentador de aire	763.740	305	-30	5,0
Gas de salida de caldera	763.740	320	-10	5,0
Potencia - IDF (kW)				

Tabla 16: Datos de la central (III).

La secuencia básica de la central térmica modelo y de los equipos que forman la planta para la desulfuración descrita serán los que aparecen en la Figura 12:

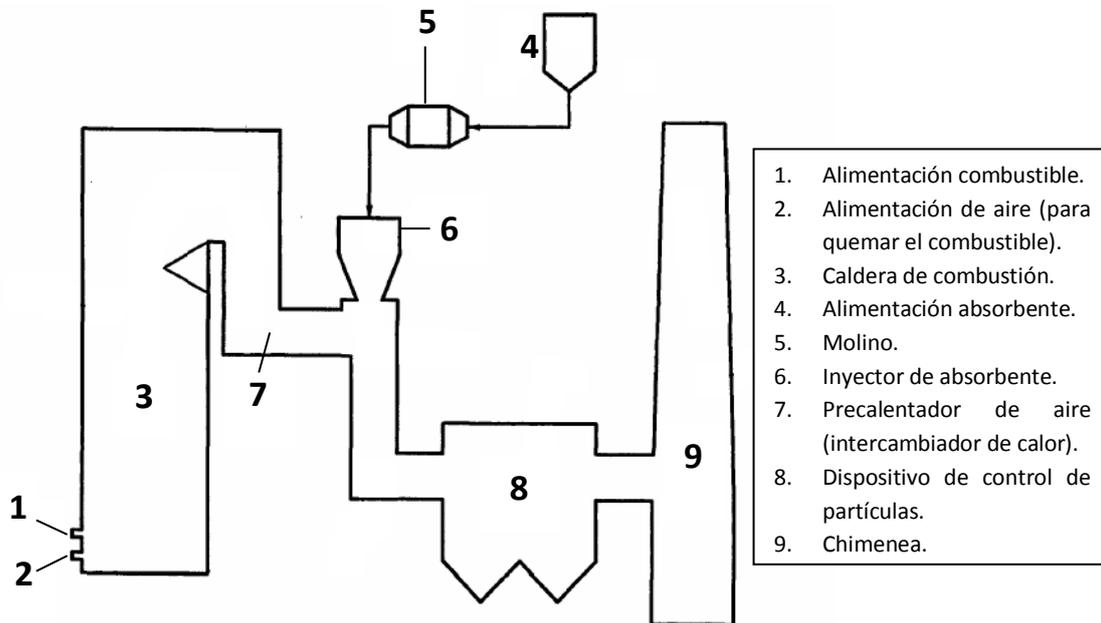


Figura 12: Inyección de absorbente en conducto (Elaboración propia).

La corriente de gas de combustión procedente de la caldera de combustión en lecho fluidizado (CLF) se conduce a través de los conductos hacia el precalentador de aire, donde se recupera el calor para volverlo a llevar a la caldera.

Una vez pasa el precalentador de convección tubular, y los gases están a menor temperatura, aproximadamente a unos 130°C, se humidifican los gases y se inyecta el absorbente seco, para absorber el SO₂ contenido en los gases de combustión. El absorbente se encuentra almacenado en tolvas y debe tener un tamaño determinado, para lo cual podría requerirse una molienda previa a la inyección.

Una vez inyectado el absorbente, los gases de combustión llegan al equipo de separación de partículas, que es un precipitador electrostático. Para aumentar la eficiencia y minimizar los costes de absorbente, se podrá realizar una recirculación de absorbente. Aunque una parte de este absorbente saldrá como residuo junto a las cenizas captadas en el precipitador electrostático.

Por último, los gases que salen del equipo de separación de partículas se dirigen hacia la chimenea, donde son emitidos a la atmósfera en las condiciones deseadas. Estas condiciones son las que se deben establecer previamente para realizar el cálculo de costes asociado a la desulfuración de los gases de combustión.

A continuación, se describirán brevemente los diferentes equipos y dispositivos necesarios en la central térmica.

5.1.1. Caldera

En la caldera se realiza la combustión del carbón, y se generan gases a muy alta temperatura que transfieren su calor y convierten el agua líquida en vapor.

Cuando el carbono y el hidrógeno se queman completamente con oxígeno, es decir, se realiza una combustión completa del combustible dado, las sustancias combustibles se queman hasta el máximo grado de oxidación posible. Por lo tanto, no habrá sustancias combustibles en los humos. En los productos de combustión se encontrarán compuestos como N_2 , CO_2 , H_2O y SO_2 (Londoño, C. A., 2002).

La finalidad principal que se busca a través de la combustión es liberar el calor máximo, minimizando las posibles pérdidas debidas a una combustión incompleta y el aire en exceso. La oxidación completa de todos los elementos y compuestos del combustible requiere una temperatura suficientemente alta que permita la ignición de sus constituyentes, un alto grado de mezcla o turbulencia, y un tiempo suficiente de residencia para que la reacción se complete (Documento BREF, 2013).

Para que la combustión del carbono sea rápida y completa, se necesita que el carbón esté finamente molido. Así se consigue una mayor eficiencia y se reduce la acumulación de cenizas y partículas en las superficies de los intercambiadores de calor. La trituración del combustible se lleva a cabo mediante la utilización de los siguientes tipos de molinos:

- Molino de bolas.
- Molino de impacto.
- Molino de cilindros y guías.

Según el Documento BREF (2013) existen cuatro tipos de calderas capaces de llevar a cabo esta combustión:

Calderas de fondo seco (DBB: Dry Bottom Boiler)

Este tipo de calderas opera a menor temperatura que la de fusión de las cenizas en zonas próximas a las paredes de la cámara o a los intercambiadores de calor, aunque la temperatura del centro de la llama puede ser mayor que la temperatura de fusión de las partículas. Ofrece la mayor capacidad instalada en el mundo y se aplica prácticamente en toda Europa. Se utiliza, principalmente, para la combustión de hullas, antracitas y lignitos.

Calderas de fondo húmedo (WBB: Wet Bottom Boiler)

En este tipo de calderas las cenizas salen húmedas. La temperatura de combustión para la cual están diseñadas es mayor que la temperatura de fusión de las cenizas ($1400^{\circ}C$). Debido a esta temperatura tan elevada de combustión, se debe descargar la escoria en estado fluido.

Combustión en parrilla (GF: Grate Firing)

El combustible sólido, en este caso carbón, se coloca sobre una parrilla fija o una parrilla con un movimiento lento y aquí tiene lugar la combustión, a unas temperaturas que oscilan entre 1000 y 1300°C. Suelen ser calderas de pequeño tamaño alimentadas con carbón, principalmente, en centrales industriales o de calefacción urbana.

Combustión en lecho fluidizado - CLF (FBD: Fluidised Bed Combustion)

En este tipo de calderas la combustión del carbón pulverizado es un proceso que consiste en la inyección del combustible en un lecho turbulento caliente, en el cual el aire de combustión se introduce desde el fondo de la caldera mediante fluidización del lecho. Esta tecnología se adapta, especialmente, bien a los carbones con alto contenido en cenizas, debido a lo cual, su uso se ha extendido en todo el mundo, habiendo actualmente calderas de este tipo en Suecia, Francia, Finlandia, Alemania, Polonia, Reino Unido, EE.UU., y Asia.

La central térmica modelo seleccionada en este TFM es una caldera de combustión de lecho fluidizado –CLF ((FBD) Fluidised Bed Combustion).

5.1.2. Precalentador de aire

La función de un precalentador de aire es la de extraer de los gases calientes la energía y utilizarla calentando el aire de combustión del sistema, de este modo dicha energía no se pierde al llegar a la chimenea (Fernández, 2000).

La razón del uso de estos precalentadores de aire es que se puede lograr un ahorro de hasta el 10% del combustible utilizado en la caldera y, a su vez, una reducción significativa del impacto ambiental.

Normalmente, el precalentador de aire está ubicado detrás de la caldera. En los casos de los absorbentes más comunes los gases de combustión en los que se debe inyectar el absorbente tienen que estar a una temperatura de entre 150 y 180°C. En la actualidad, existen diversos tipos de absorbentes que son capaces de actuar a temperaturas mayores sin que surjan problemas de sinterización o fundición de materiales. Si se regula de manera óptima la temperatura, se puede mantener la temperatura de los gases de combustión con un valor constante cercano al punto de rocío, aumentando de este modo la eficiencia del precalentador.

Existen distintos tipos de precalentadores de aire, como los precalentadores de convección (tubular y de placas) y los precalentadores regenerativos.

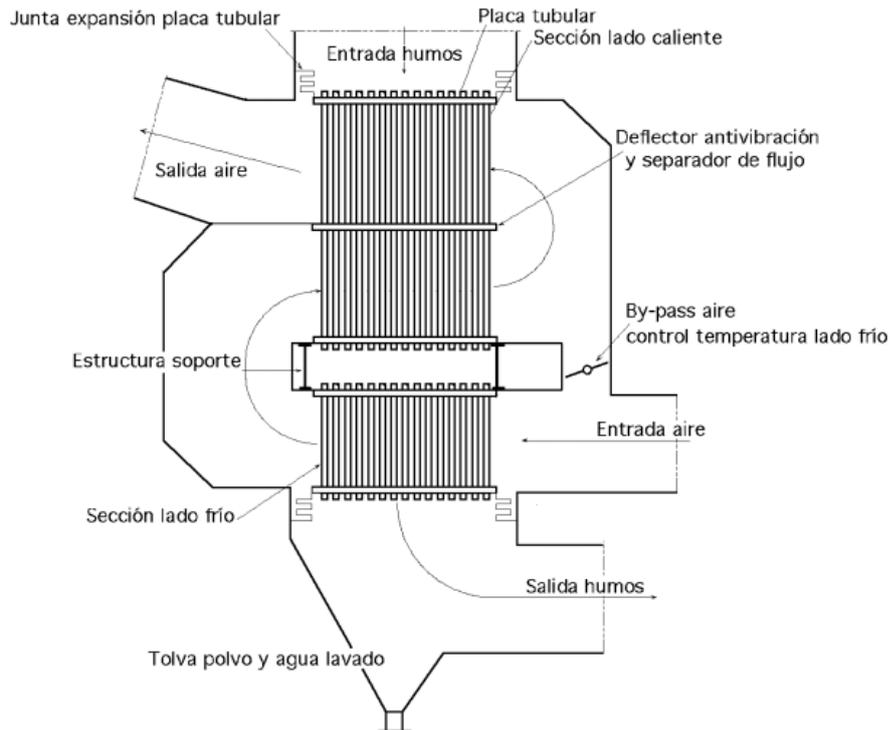


Figura 13: Precalentador de aire tubular, de tipo vertical (Fernández, 2000).

En el presente TFM se asumirá que la central existente tiene un precalentador de convección del tipo tubular (Figura 13), debido a que se trata de la opción más frecuente. Este tipo de precalentadores hace que los gases circulen en sentidos opuestos, por lo que se aumenta la transferencia de calor (Fernández, 2000). En los precalentadores tubulares el gas caliente circula por el interior de los tubos, mientras que el aire se hace circular por el exterior mediante un ventilador.

El precalentador de aire no supondrá un coste añadido en la instalación de los equipos integrados en la inyección de absorbente seco en conductos debido a que se trata de un equipo ya instalado en la central térmica modelo.

5.1.3. Dispositivo de inyección de absorbente

Los sistemas de desulfuración seca mediante inyección de absorbente en los conductos pueden usar cualquier tipo de dispositivo de inyección conocido, que tenga un diseño que maximice el contacto del absorbente con el SO_2 de la corriente de gas de combustión (Maziuk, J., 2015). Los tipos de inyector que se usan frecuentemente son los inyectores neumáticos, y será este tipo de inyectores el que se utilizará en la instalación del equipo de desulfuración en el presente TFM.

Los inyectores introducen el absorbente en polvo directamente dentro del conducto corriente abajo, de manera que este se distribuya uniformemente en el conducto después del precalentador de aire y antes del dispositivo de control de partículas. El

absorbente debe mantenerse en contacto con el gas de combustión durante un tiempo suficiente (Documento BREF, 2013).

Esta técnica permite el uso de diferentes tipos de absorbentes. Normalmente se utilizan reactivos alcalinos en base de calcio (Ca) o sodio (Na), tanto en seco como en suspensión, que son inyectados con la ayuda de varias lancetas de inyección que sobresalen de las paredes del conducto. Además, se puede inyectar agua (en una cierta proporción para que siga considerándose seco) para humedecer los gases de combustión y así aumentar la eliminación de SO_2 (Klingspor et al., 1998). Teniendo en cuenta el funcionamiento de esta tecnología, la reacción con el SO_2 se producirá directamente en los conductos.

La inyección de estos absorbentes aumenta de manera significativa el contenido en sólidos en los gases de combustión, lo que hace muy importante el uso posterior de un buen dispositivo de control de partículas (Fernández, 2000). Por lo tanto, el producto residual de la combustión queda separado una vez pasa por este dispositivo, y está formado por una mezcla de ceniza del carbón, absorbente sin utilizar y diversas sales cálcicas, como pueden ser CdSO_4 , CaCl_2 y CaF_2 . En ciertas ocasiones, la composición del producto residual permite utilizarlo como subproducto, pero esto normalmente es difícil debido a que se trata de una mezcla de diferentes tipos de sales. Por ello, se debe depositar en el sistema de almacenamiento temporal y allí decidir si se utiliza o se traslada a un vertedero controlado.

Existen diferentes tipos de alternativas, debido a que hay muchos factores que influyen en el rendimiento y eficiencia en este sistema. La forma en que reacciona el absorbente con el SO_2 , y los subproductos que se forman, depende de los siguientes factores (Fernández, 2000):

- La cantidad de absorbente inyectado y su reactividad, dependen del tipo de absorbente utilizado.
- La relación molar entre el absorbente y el azufre contenido en los gases de combustión.
- El área superficial del absorbente.
- El tiempo de residencia en el conducto del gas y de los sólidos.
- La instalación de un prefiltro antes de la inyección, para separar las cenizas volantes de los gases de combustión.
- La temperatura de los gases de combustión en el punto de inyección.
- La granulometría del absorbente.
- La cantidad de absorbente recirculado sin reaccionar.
- La humedad relativa de los gases de combustión.

Para diseñar, desarrollar y optimizar el proceso de inyección, es muy importante conocer las condiciones de comportamiento del flujo en los conductos de los gases de combustión.

Instalación de un prefiltro

La instalación de un prefiltro antes de la inyección del absorbente hace que se puedan separar las cenizas volantes de los subproductos de desulfuración, de manera que hace posible la recirculación de absorbente que no ha sido utilizado. Así, se aumenta la eficacia de utilización de absorbente y se reducen significativamente los gastos producidos por éste. Pero, a su vez, el coste de instalación aumenta debido a que hay que instalar varios equipos más.

Esta alternativa se utiliza en el proceso modificado de Hypas Sorbent Injection (HSI), en el cual las cenizas volantes son eliminadas aguas arriba del inyector por un dispositivo de control de partículas (Srivastava & Jozewicz, 2001).

En el presente TFM, no se contempla la instalación de un prefiltro debido a que el contenido de azufre en los gases de combustión es muy bajo, menor al 1,5% en peso, por lo que no es necesario un rendimiento muy elevado. En principio, el elevado coste de este equipo no justificaría su uso en el retrofitting considerado.

Inyección múltiple

Se realiza la inyección de absorbentes en diferentes puntos del circuito para ver dónde la temperatura es más favorable para la absorción de azufre, siempre entre el precalentador de aire y el dispositivo de control de partículas (Wu et al., 2004). También, se puede actuar directamente en la temperatura de salida de los gases de combustión, gracias a la acción del precalentador de aire; de esta manera, se enfrían los gases producidos en la combustión antes de inyectar el absorbente.

En la mayoría de los casos de inyección en conducto, se requiere de la dispersión de agua finamente pulverizada (atomizada) junto al absorbente en el gas de combustión, aguas abajo del precalentador de aire, entre 150°C y 180°C.

En la actualidad, existen tanto materiales absorbentes como equipos capaces de soportar temperaturas elevadas y, a su vez, con una buena eficiencia de eliminación del SO₂ (Maziuk J., 2015). Uno de los absorbentes que se han estudiado que permiten esto es la trona, que es un mineral que contiene entre el 85 y el 95% de sesquicarbonato de sodio (Na₂CO₃ – NaHCO₃ – 2H₂O). Con este absorbente, la temperatura del gas de combustión es preferiblemente mayor de 332°C y menor de 427°C; aunque la temperatura óptima del gas de combustión está entre los 371°C y los 399°C.

Cuanto más alta es la temperatura, los productos de reacción de muchos absorbentes tienden a adherirse al equipo y los conductos, lo que hace necesaria una limpieza frecuente del equipo de proceso, por lo tanto, un aumento en los costes de mantenimiento. Además, el precalentador de aire no recuperará demasiado calor para la combustión en la caldera, lo que aumentará a su vez los costes de funcionamiento.

Molienda

Cuando el absorbente que se utiliza en el sistema se inyecta seco, es necesaria una granulometría pequeña; en el caso de que el absorbente utilizado en el sistema se inyecte en forma de suspensión, este debe ser atomizado en pequeñas gotas (Wu et al., 2004). En muchos casos, es necesario realizar una molienda previa a la inyección.

Es más eficiente el uso del absorbente en suspensión, sin embargo aparece un problema, ya que es mucho más difícil manejar el absorbente húmedo que seco. Además, desde el punto de vista económico, la necesidad de usar un absorbente con una granulometría menor aumenta los costes de operación del sistema.

Para el estudio realizado en este TFM se inyectará un absorbente seco de granulometría muy fina, teniendo en cuenta que el absorbente se compra con las características adecuadas no será necesaria la instalación de un molino de bolas, por lo tanto, no aumentarán los costes de operación de la central térmica, y los costes de mantenimiento referentes al sistema de desulfuración serán prácticamente nulos. Esto es posible porque la empresa Cales del Sur, situada en Morón de la Frontera (Sevilla), nos asegura el suministro de Ca(OH)_2 con una finura de 0,09 a 0,2 mm, lo cual será suficiente para ser inyectado en los conductos, debido a que estos serán de 0,44 m de diámetro.

Humidificación

Cuando la humedad relativa de los gases de combustión es elevada, el absorbente muestra su forma más activa. En todo caso, los gases de combustión deben mantenerse siempre por encima del punto de rocío, para minimizar el riesgo de depósitos no deseados en los conductos y en los equipos posteriores a la inyección del absorbente (Klingspor et al., 1998).

El agua de humidificación se utiliza con dos objetivos claros. Activa el absorbente para mejorar la eliminación del SO_2 y, también, acondiciona las partículas para garantizar el rendimiento apropiado del precipitador electrostático.

Según de Montiano (2015), la relación en masa sólido-líquido ($\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$) más apropiada para la desulfuración mediante inyección seca de absorbente será de 1/0,25.

Desde el punto de vista económico, cuando se añade agua pulverizada tenemos un coste mayor, debido tanto a la instalación de un equipo distinto, como al uso de una cierta cantidad de agua.

En el presente TFM se aumentará la humedad relativa de los gases de combustión. La pulverización de agua se realizará justo antes de la inyección del absorbente. La cantidad de agua que se utiliza se mide para que humidifique los gases, no caiga agua líquida al fondo del conducto y no se generen aguas residuales.

5.1.4. Equipo de separación de partículas

Tras la etapa de desulfuración, las partículas secas son capturadas usando un equipo de control de partículas, que puede ser un precipitador electrostático (ESP), o un filtro de mangas.

Para la técnica de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos es más común el uso de filtros de mangas que el de precipitadores electrostáticos en centrales nuevas (Wu et al., 2004); pero la central térmica modelo del presente TFM tendrá un precipitador electrostático como equipo de separación de partículas.

El gas de combustión se enfría antes de llegar a este equipo, por lo que antes debe acondicionarse para mantener su temperatura entre 10 °C y 15 °C por encima de su temperatura de saturación adiabática, para minimizar los depósitos en los conductos y en equipos aguas abajo.

Para una eficiencia de eliminación alta del SO₂, son críticas una distribución uniforme del absorbente a través de los conductos y un tiempo de residencia adecuado.

El equipo de separación de partículas contribuye con el proceso de desulfuración proporcionando mayor tiempo de residencia al absorbente en los gases de combustión y soporte para el contacto gas-sólido.

Precipitador electrostático (ESP)

Se trata del sistema de control de partículas más utilizado en las centrales térmicas de carbón en Europa. La separación se lleva a cabo por la fuerza electrostática que un campo eléctrico ejerce sobre las partículas sólidas que previamente se han cargado eléctricamente. Las fuerzas encargadas de la separación actúan exclusivamente sobre las partículas y no sobre la totalidad de la masa del gas. Por lo tanto, las caídas de presión inducidas en el fluido son muy bajas (Böhm, 1982).

En este sistema, el gas circula a baja velocidad en un recinto que ioniza el aire debido a la diferencia de potencia de 60 a 80 kV en corriente continua, por lo que el consumo eléctrico es elevado.

Las temperaturas de funcionamiento de los precipitadores electrostáticos que se encuentran instalados a continuación del precalentador de aire están entre 80 y 220 °C (Documento BREF, 2013).

Además, permite el tratamiento de grandes caudales de gas, produciendo también muy bajas pérdidas de carga (10 a 20 mmca). Consiguen eficiencias de depuración superiores al 99% en prácticamente todo el intervalo de tamaños (0,01 y 100 μm). En el rendimiento de los precipitadores electrostáticos influyen las condiciones eléctricas dentro de estos, la resistividad de los sólidos, la distribución de tamaños de las partículas, el perfil de velocidades del gas y el golpeo.

Filtro de mangas (FM)

Estos dispositivos eliminan partículas secas gracias al paso de una corriente de gas a una velocidad muy reducida, a través de un medio filtrante, en el cual las partículas se recogen en forma de torta.

El gas se distribuye en las distintas cámaras de filtración del filtro de mangas. Las mangas están cerradas individualmente por un lado y, por el otro, están conectadas a una placa tubular para permitir que el gas pase a través del filtro. La torta se va formando por la acumulación de partículas en las mangas. A medida que la torta va creciendo, la caída de presión a través del filtro va aumentando hasta que llega a un punto en el que hay que limpiar. Sin embargo, para mejorar la filtración es conveniente que quede algo de torta residual en los filtros (Schnelle et al., 2002).

Se consiguen eficiencias entre el 99% y el 99,99%, para un alto rango de partículas de entre 0,001 y 100 μm . Esto hace que sea la principal opción para la eliminación de partículas en la tecnología de desulfuración mediante inyección de absorbente seco.

Normalmente, se trata de equipos menos utilizados por sus altos costes de instalación y de operación. Un factor muy influyente que hace aumentar estos costes es el mantenimiento tan elevado que necesitan (Fernández, 2000).

En estos dispositivos de control de partículas, la concentración de salida es independiente a la concentración de entrada, al contrario de lo que ocurre en los precipitadores electrostáticos.

5.1.5. Sistema de almacenamiento y transporte de sólido

El almacenamiento se puede realizar mediante el uso de tolvas o de silos. El sistema de almacenamiento temporal está diseñado para recoger el volumen de la mezcla residual que se obtiene una vez realizada la inyección del absorbente seco y los gases pasan por el dispositivo de control de partículas. Además, también es necesario un sistema de almacenamiento temporal para los absorbentes antes de ser inyectados en el conducto de los gases de combustión.

También se conoce como el sistema de recuperación temporal, debido a que puede constar de las tecnologías necesarias para acondicionar el absorbente residual que se recoge en él, o para acondicionar los residuos para su posterior uso como subproducto. Las diferentes tecnologías que se usen aquí dependen del tipo de combustible y absorbente que se utilicen en el proceso.

Se van a instalar dos tolvas de almacenamiento temporal que serán las siguientes:

- Tolva de descarga de absorbente.
- Tolva de recirculación.

5.1.6. Chimenea

Las chimeneas conducen a una reducción general de todo tipo de productos a nivel del terreno, haciendo uso de la capacidad dispersante de la atmósfera. La capacidad de dispersar humos de la chimenea aumenta con la altura de este elemento.

El empleo de chimeneas elevadas es un medio muy efectivo para reducir las inmisiones a niveles muy inferiores a los que imponen los criterios de calidad ambiental. Se utilizan en gran medida para enfrentarse a los problemas de contaminación, ya que en muchos casos constituyen la forma más práctica y económica debido a su gran eficacia.

Para lograr la combustión completa del combustible, son necesarios unos flujos de aire y de humos adecuados; estos se crean y se mantienen gracias a chimeneas y ventiladores, debido a que producen la diferencia de presión necesaria (Fernández, 2000). Se asume que la central térmica modelo seleccionada dispone de una chimenea con un ventilador de tiro inducido. Esto significa que en los conductos donde tiene lugar la desulfuración, la presión estática de los gases de combustión es inferior a la atmosférica, y disminuye según avanza hacia el ventilador de tiro inducido.

Los detalles de diseño y coste de los equipos que se deben instalar se tratarán más adelante.

5.2. Características de la central térmica

En una central térmica, el rango de caudales de gases de combustión a desulfurar varía entre 763.740 y 1.152.772 Nm³/h.

Debido a que este sistema de absorción se basa en la inyección de absorbentes seco directamente en los conductos, no es necesario el cálculo de una torre de absorción con capacidad para un cierto caudal, si no que se debe inyectar el absorbente necesario para el caudal que circule por el conducto.

Los gases de salida pasan por un precalentador de aire que se usa en la caldera, ambos existentes en la central térmica, y los gases alcanzan una temperatura aproximada de 130°C antes de atravesar el sistema de desulfuración.

Los carbones utilizados en la central térmica tendrán la composición que se muestra en la Tabla 17. Esta composición determinará los gases de combustión que se generan, y por lo tanto las emisiones a la atmósfera que generará la central térmica existente.

Tipo	Subituminoso	Subituminoso	Bituminoso
Humedad total	28,26%	30,70%	14,20% en peso
Cenizas	4,96%	2,90%	5,40% en peso
Volátiles	30,95%	39,80%	37,80% en peso
C	35,83%	37,30%	42,60% en peso
S	0,21%	0,10%	0,47% en peso
PCS (kcal/kg)	4.812	5.273	6.229
PCI (kcal/kg)	4.503	4.568	5.930
Análisis (% en peso)			
Carbono	50,2	71,2	79,03
Hidrógeno	3,11	4,82	5,59
Nitrógeno	0,68	1,14	1,48
Azufre	0,21	0,13	0,58
Oxígeno	12,58	22,7	13,32
Cenizas	4,96	35,47	58,33
SiO ₂	34,69	23,05	19,5
Al ₂ O ₃	17,36	9,02	9,11
Fe ₂ O ₃	5,6	27,87	1,68
CaO	18,66	22,91	1,82
MgO	4,63	8,15	0,68
Na ₂ O	1,29	0,22	2,01
K ₂ O	0,45	0,64	1,14
TiO ₂	1,29	0,58	0,31
P ₂ O ₅	0,84	0,33	4,47
Tª de fusión (°C)	1166	1270	1360

Tabla 17: Composición del carbón de la central térmica.

A su vez, las emisiones anuales de la central debidas a la combustión del carbón están reflejadas en la Tabla 18, la cual se deberá tener en cuenta para cumplir la normativa de emisiones de óxidos de azufre.

FECHA	Potencia (MWt)	SO ₂ (mg/Nm ³)	NO _x (mg/Nm ³)	Partículas (mg/Nm ³)
Enero	*	*	*	*
Febrero	*	*	*	*
Marzo	*	*	*	*
Abril	*	*	*	*
Mayo	247	248	306	18
Junio	290	232	323	22
Julio	301	230	369	20
Agosto	291	238	377	23
Septiembre	283	268	380	21
Octubre	290	243	381	18
Noviembre	279	221	380	22
Diciembre	275	218	340	20
V.Anual	286	238	360	20

Tabla 18: Emisiones de la central térmica.

A continuación, se enumeran los parámetros más importantes para la desulfuración mediante inyección de absorbente seco que se deben tener en cuenta para su funcionamiento en la central térmica existente:

- Según el Documento BREF (2013), es posible la utilización de este método de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos debido a que se trata de una central térmica de baja potencia, con un máximo de potencia térmica de 300MWt.
- El combustible tiene mucho menos de un 1,5% de azufre en peso, por lo que se podrá aplicar este tipo de desulfuración.

- Las emisiones de SO₂ son relativamente bajas, por lo que no son necesarios porcentajes de desulfuración elevados para cumplir los valores límites de emisión de SO₂ a la atmósfera impuestos en la legislación.
- Relación molar Ca/S o Na/S: Se utilizará un absorbente de base calcio o sodio con una relación molar entre 1,0 y 2,4. Se toma esta relación molar debido al estudio que desarrollaron Gutiérrez Ortiz y Ollero en 2008 sobre un modelo del proceso de inyección de absorbente en el conducto para la desulfuración de gases de combustión. En el estudio anterior usaron Ca(OH)₂ y NaCl, pero al ser absorbentes similares en base calcio y sodio se tomarán esas relaciones molares para el estudio siguiente.
- Se introducirá de agua antes de la inyección del absorbente para aumentar la humedad de los gases de combustión, pero no se generan aguas residuales.
- Para que la desulfuración sea efectiva es necesario inyectar el absorbente en un punto que permita un tiempo de residencia suficiente, para que el dicho absorbente empiece a actuar antes de llegar al equipo de separación de partículas.

La central térmica modelo del TFM, es una instalación del Tipo 2 según el Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, debido a que se trata de una instalación de combustión a la cual se ha concedido permiso antes del 7 de enero del 2013. Por tanto, el valor límite de emisión del SO₂ es 250 mg/Nm³. El objetivo principal del TFM es no sobrepasar el valor límite de emisión de SO₂ establecido en el Real Decreto 815/2013.

5.3. Análisis de costes de instalación y operación de los equipos de desulfuración

A la hora de instalar una planta de desulfuración en una central existente (retrofitting) el coste es un factor muy importante, pero también lo son otros factores relevantes como la eficiencia de desulfuración requerida y el espacio necesario para la instalación de los equipos.

5.3.1. Antecedentes

En la Tabla 19 están representadas las principales técnicas para el control del SO₂; aquí lo importante son los costes de inversión (€/kWe) y los gastos de operación (€/ t eliminada) de los procesos de desulfuración mediante inyección de absorbente.

Como se puede apreciar, los costes de capital son menores para los sistemas secos, y aún más bajos para los sistemas de desulfuración mediante inyección de absorbente; esto se debe a que se requiere la instalación de menos equipos, que reducen también el espacio necesario para su implantación.

Los gastos de operación por tonelada de SO₂ eliminada son mayores, pero como la eficiencia de eliminación es menor que en otros sistemas de desulfuración no será un factor que aumente el coste de una manera considerable, manteniendo los gastos de operación similares a otros sistemas.

Uso de combustible de bajo contenido en azufre	Técnicas de captación de partículas	Desulfuración de gases de combustión		
		Tipo de desulfuración	Costes de inversión (€/kWe)	Gastos de operación (€/t eliminada)
Puede producir importantes reducciones en emisiones de SO ₂ . La elección del tipo de combustible depende de factores económicos de las GIC.	Cámara de sedimentación por gravedad	Depuradores húmedos	103,10 – 190,74	221,67 – 500,05
	Colectores de inercia Ciclones	Depuradores secos	79,39 – 135,06	238,17 – 420,66
	Precipitadores electrostáticos Electrofiltros Filtros de mangas	Procesos de inyección de absorbente	47,43 – 135,06	364,98 – 698,00
	Filtros industriales	Sistemas regenerables	343,33	–
	Lavadores y absorbentes húmedos	Eliminación conjunta de SO ₂ y NO _x .	150,53 – 495,92	270,13 – 618,61

Tabla 19: Principales técnicas de control para SO₂ (ICAI, 2007), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).

Los datos de la tabla se han actualizado aplicando el factor CEPCI 2016 de actualización de los costes de equipos (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016). Esta actualización se realizará en base a la siguiente fórmula:

$$C_{E,actual} = C_{E,año X} \times \left(\frac{CEPCI_{actual}}{CEPCI_{año X}} \right)$$

donde:

- C_{E, actual}: Coste del equipo a conocer del año actual.
- C_{E, año X}: Coste del equipo en un año anterior "X".
- CEPCI_{actual}: Índice del año actual.
- CEPCI_{año X}: Índice de un año anterior "X".

Según ELSAM (1995) las características de la desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos son las que aparecen en la Tabla 2; en este apartado, Se pondrá especial atención en los costes de inversión (€/kg SO₂) y desulfuración específicos (€/kg SO₂) de la técnica utilizada.

Teniendo en cuenta que los costes de la Tabla 20 están determinados en 1995, se debe realizar una actualización de los costes, por lo que se aplicará el factor CEPCI de 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016). Estos datos actualizados se representarán en la Tabla 21.

Características	Inyección de absorbente
Eficiencia de desulfuración (%)	50 - 70
Consumo de absorbente (Ca/S)	1 - 4
Subproducto/Residuo	CaSO ₄ más mezcla de CaSO ₃ /yeso más absorbente no convertido (mas cenizas volantes)
Producción de aguas residuales	No
Consumo energético (%)	< 0,5
Uso en retrofitting	Sí
Coste de inversión (US\$ ⁶ /kg SO ₂)	< 90
Coste específico de la desulfuración (US\$/kg SO ₂)	0,69 - 0,72

Tabla 20: Características de la desulfuración mediante inyección de absorbente (ELSAM, 1995).

Características	Inyección de absorbente
Coste de inversión (€/kg SO ₂)	< 100
Coste específico de la desulfuración (€/kg SO ₂)	0,77 - 0,80

Tabla 21: Costes de la desulfuración mediante inyección de absorbente (ELSAM, 1995), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).

Este estudio realizó también una evaluación económica de la tecnología de desulfuración mediante inyección de absorbente seco (DSI) utilizando una caldera de 250 MWt, además

⁶ US\$ son dólares estadounidenses de 1995.

esta caldera quemaba carbón con un 0,8% de azufre en peso. En la Tabla 22 está representada la evaluación económica de la desulfuración mediante inyección de absorbente seco con distintos tipos de equipos de separación de partículas.

Teniendo en cuenta que los costes de inversión de la Tabla 22 están determinados en 1995, se debe realizar una actualización de los costes, por lo que se aplicará el factor CEPCI de 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016). Estos datos actualizados se representarán en la Tabla 23.

Proceso	DSI/ESP ⁷	DSI/FM ⁸
Eliminación de SO ₂ (%)	60	80
Absorbente	CaCO ₃	Ca(OH) ₂
Relación molar Ca/S	2	2
Consumo de absorbente (t/h)	4,0	4,0
Ceniza/Residuo (t/h)	14,7	14,9
Coste de inversión	8,3 mill. \$ ⁹	13,8 mill. \$
Consumo eléctrico (kW)	600	1400

Tabla 22: Evaluación económica de la desulfuración mediante inyección de absorbente con ESP y FM (ELSAM, 1995).

Proceso	DSI/ESP	DSI/FM
Coste de inversión	9,2 mill. €	15,4 mill. €

Tabla 23: Coste de inversión de la desulfuración mediante inyección de absorbente con ESP y FM (ELSAM, 1995), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).

La Tabla 24 muestra los costes anuales de eliminación del SO₂, esta tabla tiene como peculiaridad que incluye los efectos de la carga y la vida operativa de la planta. En el estudio de Rohan et al. (2000) se indica que si la Central Térmica tiene una vida operativa de cinco años y un factor de baja carga, los costes de eliminación de SO₂ podrían ser del

⁷ ESP: Precipitador electrostático.

⁸ FM: Filtro de mangas.

⁹ mill \$: Millones de dólares estadounidenses de 1995.

orden de ocho veces más altos que de una Central Térmica que operase durante un mínimo de quince años a alta carga.

Teniendo en cuenta que los costes de inversión de la Tabla 24 están determinados en 1995, se debe realizar una actualización de los costes, por lo que se aplicará el factor CEPCI de 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016). Estos datos actualizados se representarán en la Tabla 25.

Tecnología	Inyección de absorbente seco en conducto
Alta carga – Vida larga	590 – 1100 £/ t SO ₂ eliminado
Baja carga – Vida larga	1100 – 1670 £/ t SO ₂ eliminado
Baja carga – Vida corta	–
Coste de inversión para una planta de 200 MWt, en millones de £ ¹⁰	115 – 140

Tabla 24: Costes anuales de eliminación de SO₂ según los efectos de carga y vida operativa de la planta (Rohan et al., 2000).

Tecnología	Inyección de absorbente seco en conducto
Alta carga – Vida larga	1335 – 2488
Baja carga – Vida larga	2488 – 3778
Baja carga – Vida corta	–
Coste de inversión para una planta de 200 MWt, en millones de €	260 – 317

Tabla 25: Costes anuales de eliminación de SO₂ según los efectos de carga y vida operativa de la planta (Rohan et al., 2000), con valor monetario actualizado CEPCI 2016 (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016).

Teniendo en cuenta los estudios realizados por el ICAI (2007) y ELSAM (1995), se puede observar que el método de desulfuración más económico que se puede utilizar en una central térmica que utilice carbón con un contenido en azufre menor del 1,5%, es la desulfuración mediante inyección de absorbente seco en conductos.

¹⁰ £: Libras del año 1998.

5.3.2. Coste de inversión asociado a los equipos

Equipos existentes en la central térmica con desulfuración mediante inyección de absorbente seco:

- Caldera de combustión en lecho fluidizado – CLF (Fluidised Bed Combustion - FBD). → Ya instalado en la central térmica.
- Precalentador de aire de convección tubular. → Ya instalado en la central térmica.
- Inyectores de absorbente:
 - Inyectores de absorbente neumáticos.
 - Molienda: Molino de bolas. → No necesario.
 - Humidificación: Atomizadores y bomba de impulsión.
- Equipo de separación de partículas: Precipitador electrostático → Ya instalado en la central térmica.
- Sistema de almacenamiento y transporte de sólido. → Serán necesarias dos tolvas, una para el absorbente inicial y otra para el recirculado.
- Chimenea con ventilador de tiro inducido. → Ya instalado en la central térmica.

Teniendo en cuenta el caudal de gases para cada uno de los tres ejemplos de operación de la central, se han calculado las toneladas anuales de SO₂ emitidas por esta. Estos datos quedan representados en la Tabla 26. Las toneladas al año se han calculado teniendo en cuenta que el valor medio anual de emisiones de SO₂ es 238 mg/Nm³.

Caudal 1 (Nm ³ /h)	Caudal 2 (Nm ³ /h)	Caudal 3 (Nm ³ /h)
1.152.770	925.112	763.740
Caudal 1 (Nm ³ /año)	Caudal 2 (Nm ³ /año)	Caudal 3 (Nm ³ /año)
10.098.265.200	8.103.981.120	6.690.362.400
SO ₂ emitido (t/año)		
2.403,39	1.928,75	1.592,31

Tabla 26: Emisión de SO₂ anual de la central.

Con los datos anteriores se ha calculado el absorbente necesario (t/año) para el consumo anual de los equipos de desulfuración, en la Tabla 27.

Ca/S	Consumo absorbente (t/año)		
	Caudal 1	Caudal 2	Caudal 3
1,0	2.778,92	2.230,11	1.841,10
1,1	3.534,43	2.836,43	2.341,65
1,2	3.855,75	3.094,28	2.554,53
1,3	4.177,06	3.352,14	2.767,41
1,4	4.498,37	3.610,00	2.980,29
1,5	4.819,68	3.867,85	3.193,16
1,6	5.141,00	4.125,71	3.406,04
1,7	5.462,31	4.383,57	3.618,92
1,8	5.783,62	4.641,43	3.831,80
1,9	6.104,93	4.899,28	4.044,68
2,0	6.426,24	5.157,14	4.257,55
2,1	6.747,56	5.415,00	4.470,43
2,2	7.068,87	5.672,85	4.683,31
2,3	7.390,18	5.930,71	4.896,19
2,4	7.711,49	6.188,57	5.109,06

Tabla 27: Consumo anual de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.

Se debe actualizar el valor monetario de los cálculos al actual, para ello se aplicará el factor CEPCI 2016 de actualización de los costes de equipos (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016), como se ha indicado anteriormente.

Los costes de inversión asociados a los equipos se realizarán teniendo en cuenta dos métodos, para así realizar una comparación entre estos. La bibliografía utilizada para realizar estos cálculos será:

- Peters, Timmerhaus, West. (2002). Equipment costs. *Calculation page of the book "Plant Design and Economics for Chemical Engineers"*. 5th ed. Mc Graw-Hill.

- Couper, J. R., Penney, W. R., & Fair, J. R. (2009). *Chemical Process Equipment-Selection and Design (Revised 2nd Edition) – Chapter 21: Costs of Individual Equipment*. Gulf Professional Publishing.

Transporte de absorbente

El equipo necesario para la inyección de sólidos será un tornillo dosificador y una válvula rotativa. Pero teniendo en cuenta las distintas formas de calcularlo se optará por diferentes equipos.

Según Couper, J. R., et al. (2009), el equipo necesario será un transportador, que llevará el absorbente desde las tolvas hasta los puntos de inyección de absorbente. En este cálculo no se tendrá en cuenta el número de entradas de absorbente al conducto, sólo se necesitará el consumo máximo.

$$C = 1,218 \times \exp[3,5612 - 0,0048 (\ln W) + 0,0913 \times (\ln W)^2]$$

donde:

$$10 < W < 100 \text{ Klb/h}$$

Para calcular su coste se tendrá en cuenta lo siguiente:

$$\text{Máx. consumo} = 7.711,44 \frac{t}{\text{año}} \times \frac{1 \text{ año}}{365 \text{ días}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} = 0,88 \frac{t}{h}$$

$$\text{Mín. consumo} = 1.841,10 \frac{t}{\text{año}} \times \frac{1 \text{ año}}{365 \text{ días}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}} = 0,21 \frac{t}{h}$$

Una vez calculado esto, se tomará el máximo consumo para el diseño del equipo.

$$0,88 \frac{t}{h} \times \frac{1.000 \text{ kg}}{1 t} \times \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 0,24 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Teniendo en cuenta que el consumo máximo de absorbente es tan bajo, se tomará un valor de 10 para W.

$$C = 1,218 \times \exp[3,5612 - 0,0048 (\ln 10) + 0,0913 \times (\ln 10)^2]$$

$$C = 62.299,25 \text{ \$})_{2009}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,\text{año } 2009} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{\text{año } 2009}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 62.299,25 \times \left(\frac{541,7}{521,9} \right) = 64.662,78 \text{ \$})_{2016}$$

Coste transportador = 60.781 €)_{2016} según Couper, J. R. et al., 2009

Peters et al. (2002) exponen en su capítulo de costes de los equipos del libro *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, que será suficiente con la instalación de un transportador de sólido.

Su coste se calculará teniendo en cuenta que el máximo consumo es de 0,24 kg/s. Teniendo en cuenta esto, se busca el valor más cercano a esta masa de flujo de sólidos en la página web de cálculo de Peters and Timmerhaus, que es:

$$\text{Masa de flujo de sólidos} = 0,25 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Se establece una distancia de transporte de 10 m y teniendo en cuenta la masa de flujo de sólidos y esta distancia. Una vez determinado esto se obtiene:

$$C = 11.821 \text{ \$})_{2002}$$

A continuación, se aplica el factor CEPCI 2016:

$$C_{E,2016} = C_{E,\text{año } 2002} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{E,\text{año } 2002}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 11.821 \times \left(\frac{541,7}{395,6} \right) = 16.190,74 \text{ \$})_{2016}$$

$$\text{Coste transportador de absorbente} = 15.228,21 \text{ €})_{2016}$$

Será suficiente con la instalación de 4 entradas de sólido al conducto, debido a que para la longitud dada será bastante según de Montiano (2015), por lo que se deberá multiplicar el coste anterior por 4, debido a que serán necesarios 4 equipos de transporte de sólido a los conductos.

$$\begin{aligned} &\text{Coste inyectoros neumáticos de absorbente} \\ &= \text{Coste transportador} \times 4 \text{ equipos (inyectores)} \\ &= 60.912,84 \text{ €})_{2016} \text{ según Peters et al., 2002} \end{aligned}$$

Humidificación

Según Couper, J. R., et al. (2009) en el capítulo de costes de los equipos individuales del libro *Chemical Process Equipment-Selection and Design*, el coste de los pulverizadores para aumentar la humedad será el siguiente:

$$C = 27,5 \times W^{0,39}$$

donde W es:

$$1 < W < 5 \text{ t/h}$$

Y el coste (C) estará dado en K\$, es decir, en 1.000\$ estadounidenses de 2009; por lo que se deberá hacer el cambio a € actuales.

Ca/S	Consumo de agua (t/h)		
	Caudal 1	Caudal 2	Caudal 3
1,0	0,08	0,06	0,05
1,1	0,10	0,08	0,07
1,2	0,11	0,09	0,07
1,3	0,12	0,10	0,08
1,4	0,13	0,10	0,09
1,5	0,14	0,11	0,09
1,6	0,15	0,12	0,10
1,7	0,16	0,13	0,10
1,8	0,17	0,13	0,11
1,9	0,17	0,14	0,12
2,0	0,18	0,15	0,12
2,1	0,19	0,15	0,13
2,2	0,20	0,16	0,13
2,3	0,21	0,17	0,14
2,4	0,22	0,18	0,15

Tabla 28: Consumo horario de agua para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.

La Tabla 28 representa el consumo de agua, y se realiza para calcular la W. Se calcula teniendo en cuenta que la relación entre el absorbente y el agua es 1/0,25, esta relación en masa sólido-líquido ($\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$) es la más apropiada para del desulfuración mediante inyección seca de absorbente (de Montiano, 2015).

Teniendo en cuenta que el consumo máximo de agua es menor de 1 t/h, tomaremos como W el valor más bajo posible, por lo tanto, $W = 1 \text{ t}$.

$$C = 27,5 \times 1^{0,39} = 27,5 \text{ K\$} = 27.500 \text{ \$})_{2009}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,\text{año } 2009} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{\text{año } 2009}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 27.500 \times \left(\frac{541,7}{521,9} \right) = 28.543,30 \$)_{2016}$$

$$\begin{aligned} & \textbf{Coste inyectoros para humidificación} \\ & = \mathbf{26.846,42 \text{ €}})_{2016} \textit{ según Couper, J. R. et al., 2009} \end{aligned}$$

Además, existe otro coste añadido para aumentar la humedad de los gases y este es el de la bomba de impulsión. En este caso, la elegida ha sido una bomba de engranajes:

$$C = 1,218 \times \exp[-0,0881 + 0,1986 (\ln Q) + 0,0291 (\ln Q)^2]$$

$$10 < Q < 900 \text{ gpm}$$

donde Q es el caudal de agua necesario. Como se ha calculado en la Tabla 28, el caudal máximo de agua es 0,22 m³/h, por lo que se tomará el mínimo valor posible que será: Q = 10gpm ≈ 2,27 m³/h.

$$C = 1,218 \times \exp[-0,0881 + 0,1986 (\ln 10) + 0,0291 (\ln 10)^2] = 2,055848 \text{ K\$}$$

$$C = 2.055,85 \$)_{2009}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,año\ 2009} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{año\ 2009}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 2.055,85 \times \left(\frac{541,7}{521,9} \right) = 2.133,85 \$)_{2016}$$

$$\begin{aligned} & \textbf{Coste bomba de impulsión} \\ & = \mathbf{2.006,99 \text{ €}})_{2016} \textit{ según Couper, J. R. et al., 2009} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textbf{Coste humidificación} &= \textbf{Coste inyectoros} + \textbf{Coste bomba de impulsión} \\ &= \mathbf{26.846,42} + \mathbf{2.006,99} \\ &= \mathbf{28.853,41 \text{ €}})_{2016} \textit{ según Couper, J. R. et al., 2009} \end{aligned}$$

Según Peters et al. (2002) se deberá instalar también unos pulverizadores y una bomba de impulsión adherida a estos. Se tomarán unos pulverizadores de acero inoxidable 316, el número de estos no variará el coste, lo que variará el coste será su capacidad total. Se toma el consumo máximo de agua:

$$\textit{Consumo máximo de agua} = 0,22 \frac{t}{h} = 0,061 \frac{kg}{s}$$

Teniendo en cuenta esto, tomamos el valor más aproximado que nos deja la herramienta de Peters et al. (2009), este valor será: 0,063 kg/s. Una vez realizado esto se obtienen los resultados:

$$\textit{Coste inyectoros para humidificación} = 18.910 \$)_{2002}$$

A continuación, se aplica el factor CEPCI 2016:

$$C_{E,2016} = C_{E,año\ 2002} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{E,año\ 2002}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 18.910 \times \left(\frac{541,7}{395,6} \right) = 25.900,25\ \$)_{2016}$$

Coste inyectores humidificación
= 24.360,5 €)_{2016} según Peters et al., 2002

Además existe otro coste añadido para aumentar la humedad de los gases y este es el de la bomba de impulsión. Se elegirá una bomba de engranajes (gear pump) de acero inoxidable. Para obtener el resultado se debe tener en cuenta:

$$\text{Consumo máximo de agua} = 0,22 \frac{t}{h} = 0,0000611 \frac{m^3}{s}$$

Teniendo en cuenta esto, tomamos el valor más aproximado que nos deja la herramienta de Peters et al. (2009), este valor será: 0,000113 m³/s. Una vez realizado esto se obtienen los resultados:

$$\text{Coste bomba de impulsión} = 1.415\ \$)_{2002}$$

A continuación, se aplica el factor CEPCI 2016:

$$C_{E,2016} = C_{E,año\ 2002} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{E,año\ 2002}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 1.415 \times \left(\frac{541,7}{395,6} \right) = 1.938,07\ \$)_{2016}$$

Coste bomba de impulsión = 1.822,85 €)_{2016} según Peters et al., 2002

Coste humidificación = Coste inyectores + Coste bomba de impulsión
= 24.360,5 + 1.822,85
= 26.183,35 €)_{2016} según Peters et al., 2002

Sistema de almacenamiento y transporte de sólido

Según Couper, J. R., et al. (2009), el coste de las tolvas de almacenamiento temporal se calculará de la siguiente manera:

$$C = 1,218 \times F_M \times \exp[11,662 - 0,6104(\ln V) + 0,04536(\ln V)^2]$$

donde F_M es el factor del coste del material. El material elegido para la fabricación de los tanques es acero inoxidable 316, por lo que $F_M=2,7$.

El volumen (V) es un valor entre 21.000 y 11.000.000 galones estadounidenses. Para calcular el volumen necesario en las tolvas de almacenamiento del presente TFM,

primero se tomará el consumo máximo de absorbente calculado en la Tabla 27, este será:

$$\text{Consumo máximo de absorbente} = 7.711,44 \frac{t}{\text{año}} = 21,13 \frac{t}{\text{día}}$$

A continuación, para saber la capacidad necesaria se debe suponer un periodo de tiempo para el cual las tolvas deben tener capacidad. Se tomará este periodo de una semana, o lo que es igual, 7 días.

$$21,13 \frac{t}{\text{día}} \times 7 \text{ días} = 147,91 t$$

Una vez que se han calculado las toneladas que la tolva tiene que almacenar cada semana, se debe pasar a metros cúbicos, para calcular la capacidad según la fórmula de Couper, J. R., et al. (2009).

$$\text{Densidad aparente del } Ca(OH)_2 = 600 \frac{kg}{m^3} = 0,6 \frac{t}{m^3}$$

$$\text{Capacidad tolva} = \frac{1 m^3 \times 147,91 t}{0,6 t} = 246,52 m^3 = 65.123,69 \text{ galones}$$

A esta capacidad se le añade un 20% en función de régimen de seguridad, por lo que quedará lo siguiente:

$$\text{Capacidad tolva} = 246,52 \times 1,2 = 295,82 m^3 = 78.147,38 \text{ galones}$$

Por lo tanto, el coste de la tolva aparecerá calculado a continuación:

$$C = 1,218 \times 2,7 \times \exp[2,631 + 1,3673(\ln 78.147,38) - 0,06309(\ln 78.147,38)^2]$$

$$C = 124.624,01 \$)_{2009}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,\text{año } 2009} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{\text{año } 2009}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 124.624,01 \times \left(\frac{541,7}{521,9} \right) = 129.352,03 \$)_{2016}$$

$$\text{Coste tolva} = 121.662,14 \text{ €})_{2016} \text{ según Couper, J. R. et al., 2009}$$

El sistema de desulfuración está compuesto por dos tolvas, una tolva de descarga de absorbente y una de recirculación, Debido a que se trata de dos tolvas iguales el coste de las tolvas estará multiplicado por dos.

$$\begin{aligned} \text{Coste tolvas} &= 121.662,14 \times 2 \\ &= 243.324,28 \text{ €})_{2016} \text{ según Couper, J. R. et al., 2009} \end{aligned}$$

Además de las tolvas de descarga de absorbente y la de recirculación se necesitan unos transportadores que lleven el absorbente o el material recirculado hasta la zona de inyección. En este cálculo se ha elegido un tornillo sinfín de acero inoxidable que permitirá a su vez la dosificación del material. Sólo será necesario un tornillo sinfín que una la tolva de recirculación debido a que en el cálculo de coste de los transportadores de absorbente se eligió un transportador que hará la función que debería realizar otro tornillo sinfín de la tolva de descarga de absorbente hasta el conducto.

Para realizar el cálculo del coste de los tornillos sinfín de acero inoxidable se tendrá en cuenta la longitud de transporte desde la tolva hasta el lugar de inyección. Este valor se estimará a partir de centrales reales, por lo tanto, el tornillo llegará a la tolva de recirculación tendrá una longitud de 11,3 m (37,07 ft). Y el cálculo se realizará según la siguiente fórmula (Couper, J. R., et al., 2009):

$$C = 0,85 \times L^{0,78}$$

donde:

$$7 < L < 100 \text{ ft}$$

Por lo tanto, el coste será el que aparece a continuación:

$$C = 0,85 \times 37,07^{0,78} = 14.231,69 \text{ \$})_{2009}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,\text{año } 2009} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{\text{año } 2009}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 14.231,69 \times \left(\frac{541,7}{521,9} \right) = 14.771,62 \text{ \$})_{2016}$$

Coste tornillo sinfín = 13.893,46 €)_{2016} según Couper, J. R. et al., 2009

Coste sistema de almacenamiento y transporte de sólido

= Coste tolvas + Coste tornillo sinfín

= 243.324,28 + 13.893,46

= 257.217,74 €)_{2016} según Couper, J. R. et al., 2009

Según Peters et al. (2002), el coste de las tolvas de almacenamiento temporal se calculará teniendo en cuenta la capacidad necesaria de la tolva (capacidad=246,52m³), y el material del cual están fabricadas (acero inoxidable 316). Utilizando la herramienta de la página web se obtiene el coste de estas:

$$Coste \text{ tolva} = 103.257 \text{ \$})_{2002}$$

A continuación, se aplica el factor CEPCI 2016:

$$C_{E,2016} = C_{E,año\ 2002} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{E,año\ 2002}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 103.257 \times \left(\frac{541,7}{395,6} \right) = 141.426,84\ \$)_{2016}$$

Coste tolva = 133.019,11 €)_{2016} según Peters et al., 2002

El sistema de desulfuración está compuesto por dos tolvas, una tolva de descarga de absorbente y una de recirculación. Debido a que se trata de dos tolvas iguales el coste de las tolvas estará multiplicado por dos.

$$\begin{aligned} \text{Coste tolvas} &= 133.019,11 \times 2 \\ &= \mathbf{266.038,22\ €)_{2016}} \text{ según Peters et al., 2002} \end{aligned}$$

Como en el cálculo de Couper, J. R., et al. (2009), además de las tolvas de descarga de absorbente y la de recirculación se necesitan unos transportadores. Aquí se ha optado por un tornillo sinfín de acero inoxidable que permitirá a su vez la dosificación del material.

Según Peters et al. (2002), el coste del tornillo sinfín de acero inoxidable se calculará teniendo en cuenta lo siguiente:

- Diámetro del tornillo sinfín: Se deberá elegir entre 0,40 m, 0,35 m, 0,30 m, y 0,23 m. Teniendo en cuenta la granulometría del absorbente, que estará entre 0,09 y 0,2 mm, y el caudal másico, será suficiente con el de diámetro 0,30 m.
- Distancia de transporte. Este valor se estimará a partir de centrales reales, por lo tanto, el tornillo sinfín tendrá una longitud de 11,3 m.

Por lo tanto, al aplicar estos valores en la herramienta de cálculo se obtendrá lo siguiente:

$$\text{Coste tornillo sinfín} = 11.702\ \$)_{2002}$$

Ahora se aplicará el factor CEPCI 2016 para calcular el coste actual del equipo (Chemical Engineering Plan Cost Index, 2016):

$$C_{E,2016} = C_{E,año\ 2002} \times \left(\frac{CEPCI_{2016}}{CEPCI_{E,año\ 2002}} \right)$$

$$C_{E,2016} = 11.702 \times \left(\frac{541,7}{395,6} \right) = 16.109,93\ \$)_{2016}$$

Coste tornillo sinfín = 15.152,21 €)_{2016} según Peters et al., 2002

$$\begin{aligned}
 & \textit{Coste sistema de almacenamiento y transporte de sólido} \\
 & = \textit{Coste tolvas} + \textit{Coste tornillo sinfín} \\
 & = 266.038,22 + 15.152,21 \\
 & = 281.190,43 \text{ €})_{2016} \textit{según Peters et al., 2002}
 \end{aligned}$$

Coste total de inversión asociado al precio de compra de los equipos

El coste de compra de los equipos necesarios para la instalación de la planta de desulfuración será el que aparece en la Tabla 29.

Coste inyectores neumáticos de absorbente (€)		
Couper et al.. 2009	Peters et al., 2002	Media
60.781,00	60.912,84	60.846,92
Coste humidificación (€)		
Couper et al.. 2009	Peters et al., 2002	Media
28.853.41	26.183,35	27.518,38
Coste sistema de almacenamiento y transporte de sólido (€)		
Couper et al.. 2009	Peters et al., 2002	Media
257.217,74	281.190,43	269.204,09
Coste total de inversión asociado al precio de compra de los equipos (€)		
Couper et al.. 2009	Peters et al., 2002	Media
346.852,15	368.286,62	357.569,39

Tabla 29: Coste total de inversión asociado al precio de compra de los equipos.

5.3.3. Coste de operación

- **Coste directo de absorbente usado**

Como se explicó con anterioridad, el absorbente usado será uno de base calcio. La utilización de un absorbente de base sodio se descartará debido a que no tiene sentido y carece de viabilidad económica para ratios molares mayores de $\text{Na/S} = 1$. Por lo tanto, la elección quedará entre el óxido de calcio (CaO), el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y el carbonato de calcio (CaCO_3).

La elección del absorbente en base calcio no se dará teniendo en cuenta únicamente el factor económico, debido a que el coste sería este: $\text{Ca(OH)}_2 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3$.

Esto se debe a que aunque el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) es el absorbente más caro de los posibles absorbentes en base calcio, es el que mayor eficiencia de desulfuración permite alcanzar. Por lo tanto, el análisis de costes asociado al consumo de absorbente se realizará con el Ca(OH)_2 , debido a que es el absorbente de base calcio más utilizado para la desulfuración seca o semiseca de gases de combustión.

El precio del Ca(OH)_2 será de 267,5 €/t. Este precio ha sido obtenido de la empresa Cales del Sur, situada en Morón de la Frontera (Sevilla), que proporcionará sacos de 12 kg de sal apagada a 3,21 €/unidad. Por lo tanto, dependiendo de la relación molar Ca/S que se utilice el gasto de reactivo será mayor o menor, aumentando o reduciendo el coste, respectivamente. En todo caso, como la compra de absorbente se hará en grandes cantidades, el suministro de este se hará en camiones a granel.

La eficiencia de eliminación de un sistema de desulfuración mediante inyección de absorbente seco estará entre 50 y 60%, pudiendo aumentar esta eficiencia aplicando una recirculación del absorbente no utilizado. Para poder realizarse un aumento de la eficiencia mediante la recirculación, debe aumentarse la humedad de los gases de combustión antes de inyectar el absorbente.

Según Gutiérrez Ortiz y Ollero (2008), en su estudio realizado con Ca(OH)_2 , la relación molar Ca/S debe estar entre 1 - 2,4 y se puede ir disminuyendo a medida que aumente la relación de recirculación del absorbente. Se observó que una relación de recirculación (RR) de 10 produce un incremento medio de 20% y 30% de eficiencia de eliminación de SO_2 en el conducto para una relación molar Ca/S de 1,0 y 2,4, respectivamente. Por lo tanto, según su estudio irá aumentando la eficacia según aumente la relación de recirculación y la relación molar Ca/S; además, lo hará en las proporciones que aparecen en la Tabla A6, debido que a partir de la relación de recirculación de 7 a 10 el aumento no es tan grande como en el resto.

Cuanto mayor sea la relación molar Ca/S y la relación de recirculación, mayor será la eficiencia total de eliminación de SO_2 , y por lo tanto, menores serán las emisiones de SO_2 a la atmósfera de la central térmica, y más lejos se encontrarán de los valores límite de emisión. Los porcentajes más elevados de reducción serán interesantes debido a que con la aparición de nueva normativa más restrictiva se seguirán cumpliendo los límites, y en ese caso se podrán cambiar las condiciones de operación.

En el Anexo III estarán representados en tablas los valores del incremento de eficiencias de eliminación de SO_2 con la variación de la relación de recirculación y con la variación de la relación molar Ca/S, y también la cantidad de SO_2 eliminado y SO_2 emitido en mg/Nm^3 con las distintas relaciones de recirculación. Se debe tener en cuenta que es muy difícil llegar a eficiencias de eliminación de SO_2 muy altas (80 – 90 %), debiendo aumentar mucho los costes de operación y mantenimiento, lo cual no resultaría rentable.

En la Tabla 30 se ha calculado el coste total del absorbente (€/año) anual. Todo ello calculado para los tres ejemplos de operación de la central térmica existente y para las distintas relaciones molares Ca/S estudiadas.

Ca/S	Coste absorbente (€/año)		
	Caudal 1	Caudal 2	Caudal 3
1,0	743.360,12	596.555,58	492.495,35
1,1	945.461,16	758.744,12	626.392,52
1,2	1.031.412,17	827.720,86	683.337,29
1,3	1.117.363,19	896.697,60	740.282,07
1,4	1.203.314,20	965.674,34	797.226,84
1,5	1.289.265,22	1.034.651,08	854.171,62
1,6	1.375.216,23	1.103.627,82	911.116,39
1,7	1.461.167,25	1.172.604,55	968.061,17
1,8	1.547.118,26	1.241.581,29	1.025.005,94
1,9	1.633.069,27	1.310.558,03	1.081.950,72
2,0	1.719.020,29	1.379.534,77	1.138.895,49
2,1	1.804.971,30	1.448.511,51	1.195.840,27
2,2	1.890.922,32	1.517.488,25	1.252.785,04
2,3	1.976.873,33	1.586.464,99	1.309.729,81
2,4	2.062.824,35	1.655.441,72	1.366.674,59

Tabla 30: Coste anual de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para las distintas relaciones Ca/S estudiadas.

Para la realización del análisis de costes final, se tomará como coste directo del absorbente usado la media de todos los valores de la tabla 30, este coste será el siguiente:

$$\text{Coste directo anual de absorbente usado} = 1.194.248,45 \text{ €/año}$$

- **Coste consumo de agua**

El agua que consume el sistema de desulfuración mediante inyección de absorbente seco será el que utiliza para realizar la humidificación de los gases de combustión antes de la inyección del absorbente en el conducto.

Para la realización del análisis de costes final, se tomará como coste de consumo de agua la media de todos los valores de la tabla 28, este consumo será el siguiente:

$$\text{Consumo de agua} = 0,13 \frac{t}{h} = 0,13 \frac{m^3}{h} = 1.138,80 \frac{m^3}{año}$$

Por lo tanto, para calcular el precio anual de agua, se ha recurrido al resumen de las tarifas de 2016 de Emasesa S.A., y este precio aparecerá en la Tabla 31.

Precio agua uso no doméstico (bloque único)					
Cuota variable			Canon consorcio	Canon autonómico	TOTAL (€/m ³)
Abastecimiento	Vertido	Depuración			
0,671	0,35	0,369	0,1689	0,25	1,8089

Tabla 31: Precio agua uso no doméstico €/m³ (Emasesa S.A., 2016).

Teniendo en cuenta el consumo anual de agua y el precio de esta, ya se puede dar el coste del consumo de agua:

$$\text{Coste anual de agua} = 1.138,80 \frac{m^3}{año} \times 1,8089 \frac{€}{m^3} = 2.059,98 \frac{€}{año}$$

- **Coste consumo eléctrico**

Teniendo en cuenta que no hay que instalar todos los equipos que influyen en la desulfuración, sólo se debe calcular el consumo eléctrico de los equipos nuevos instalados para llevar a cabo la desulfuración. Los nuevos equipos con consumo eléctrico son los siguientes:

- Transportador sólido de absorbente (tornillo sinfín).
- Bomba de impulsión.
- Tornillo sinfín (a tolva de recirculación).

El consumo aproximado de estos equipos es de 25 KW, según Couper et al, 2009 y demás bibliografía revisada. Se tendrá en cuenta que los equipos funcionan durante todo el año, así que lo hacen durante 8.760 h/año.

Para realizar el cálculo tomamos el precio de la electricidad del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital – Gobierno de España (2017) de los *Indicadores y Estadísticas*

del Precio neto de la electricidad para uso doméstico e industrial. Por lo tanto, el precio será: 0,084 €/KWh.

$$\text{Consumo anual} = 25 \text{ KW} \times 8.760 \frac{\text{h}}{\text{año}} = 219.000 \frac{\text{KWh}}{\text{año}}$$

$$\text{Coste anual} = 219.000 \frac{\text{KWh}}{\text{año}} \times 0,084 \frac{\text{€}}{\text{KWh}}$$

$$\text{Coste anual de electricidad} = \mathbf{18.396} \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

- **Coste gestión de absorbente usado**

La gestión del absorbente no supondrá un coste debido a que podrá ser eliminado de la central como un subproducto. El subproducto se eliminará de la central suponiendo un beneficio o no, pero en todo caso no supondrá un coste la retirada de este, debido a que la empresa que se encargue de gestionarlo lo retirará sin coste directo para la central.

- **Coste de transporte de absorbente a la planta**

El transporte de absorbente a la planta quedará exento de pago, debido que la empresa encargada del suministro de este absorbente sólido se hará cargo de los costes que esto suponga. Por lo tanto, este coste no se debe tener en cuenta en el análisis de coste total de la desulfuración.

5.4. Análisis del coste total

En el análisis de coste total (Tabla 34) se tendrá en cuenta lo siguiente:

- Costes fijos: Utilizando la media de los costes de inversión asociado a los equipos según Couper et al., 2009 y Peters et al., 2002. Tabla 32.
- Costes variables: Calculados en el apartado anterior y otros aplicados en la Tabla 33.

En el coste total se suman los costes fijos y los variables. Se debe tener en cuenta que en el capital de inversión de los costes fijos se aplica una amortización de 10 años y un tipo de interés del 12%.

5.4.1. Costes fijos

Costes directos	Factores de coste
Equipos	357.569,39
Instrumentación	35.756,94
Impuestos de ventas	10.727,08
Transporte	17.878,47
Coste Total (€)	421.931,87
Costes directos de la instalación	Factores de coste
Cimentación	50.631,82
Obra civil	168.772,75
Electricidad	4.219,32
Red de tuberías	126.579,56
Aislante	4.219,32
Pintura	4.219,32
Coste Total (€)	358.642,09
Costes indirectos de la instalación	Factores de coste
Ingeniería	42.193,19
Gastos de construcción	42.193,19
Honorarios del contratista	42.193,19
Puesta en marcha	4.219,32
Pruebas de funcionamiento	4.219,32
Contingencia	12.657,96
Coste Total (€)	147.676,16
	Factores de coste
Costes directos totales tangibles	928.250,12
Costes directos totales intangibles	92.825,01
Total de inversión fija	1.021.075,14
Imprevistos	102.107,51
Total capital fijo invertido	1.123.182,65

Tabla 32: Costes fijos desulfuración mediante inyección de absorbente seco.

5.4.2. Costes de operación

Materia prima/servicio	Factor	Coste anual
Absorbente (€/año)	267,5 €/t	1.194.248,25
Agua (€/año)	1,8089 €/m ³	2.059,98
Consumo eléctrico	0,084 €/kWh	18.396,00
Costes de operación directos		1.214.704,23
Concepto	Factor	Coste al año
Gastos administrativos	2% * C _{inversión}	22.463,65
Impuestos	1% * C _{inversión}	11.231,83
Seguros	1% * C _{inversión}	11.231,83
Coste de operación indirecto	(€)	44.927,31
Coste total de operación	(€)	1.259.631,53

Tabla 33: Costes fijos desulfuración mediante inyección de absorbente seco.

5.4.3. Coste total

El capital de inversión se deberá amortizar en 10 años, y tendrá un tipo de interés del 12%. Por lo tanto, para calcular el coste anual se utilizará el factor de anualidad, y el resultado lo dará la siguiente operación:

$$\text{Coste anual} = \text{Capital de inversión} \times \frac{i \times (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1}$$

$$\text{Coste anual} = 1.123.182,65 \times \frac{0,12 \times (1 + 0,12)^{10}}{(1 + 0,12)^{10} - 1}$$

$$\text{Coste anual} = 198.785,54 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Concepto	Coste	Amortización	Tipo de interés	Coste anual	Coste anual
	(€)	años	%	(€/a)	(M€/a)
Capital de inversión	1.123.182,65	10	12	198.785,54	0,19
Coste de operación				1.259.631,53	1,26
Coste total				1.458.417,07	1,46

Tabla 34: Coste total desulfuración mediante inyección de absorbente seco.

En la Tabla 34 se puede observar el coste anual que supondrá la instalación y funcionamiento de la planta de desulfuración mediante inyección de absorbente seco instalada en la central térmica de carbón estudiada.

$$\text{Coste total anual} = 1.458.417,07 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

5.5. Coste específico desulfuración

Según el estudio realizado por ELSAM (1995), las Tablas 20 y 21 indican los costes específicos de desulfuración mediante inyección de absorbente seco. Este estudio permitirá poder calcular el coste específico de desulfuración debido a que indica el coste de la desulfuración por kg de SO₂ eliminado.

Teniendo en cuenta que el valor límite de emisión de SO₂ será 200 mg/Nm³ y el valor anual de emisión de SO₂ de la central, se calculará la cantidad de SO₂ que se debe recoger diariamente y, con ello, el coste que esto supone.

$$\text{Norma: Valor límite de emisión de SO}_2(\text{VLE}) = 200 \text{ mg/Nm}^3$$

$$\text{Emite: Valor medio anual de emisión} = 238 \text{ mg/Nm}^3$$

$$\text{Recoger} = \text{Emite} - \text{Norma}$$

$$\text{Recoger} = 238 - 200 = 38 \text{ mg/Nm}^3$$

Las emisiones de la central térmica varían, por lo que se tomarán tres valores de emisiones de gases:

$$\overline{\text{Emisión 1}} = 1.152.770 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

$$\overline{\text{Emisión 2}} = 925.112 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

$$\overline{\text{Emisión 3}} = 763.740 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

Si se emite según el Caudal 1:

$$1.152.770 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} \times \frac{24 \text{ h}}{1 \text{ día}} = 27.666.480 \frac{\text{Nm}^3}{\text{día}}$$

Recoger en total:

$$38 \frac{mg}{Nm^3} \times 27.666.480 \frac{Nm^3}{día} = 1.051.326.240 \frac{mg}{día}$$

$$1.051.326.240 \frac{mg}{día} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 kg}{1000 g} = 1.051,326 \frac{kg}{día}$$

$$1.051,326 \frac{kg}{día} \times \frac{365 día}{1 año} = 383.733,99 \frac{kg}{año}$$

Si se emite según el Caudal 2:

$$925.112 \frac{Nm^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} = 22.202.688 \frac{Nm^3}{día}$$

Recoger en total:

$$38 \frac{mg}{Nm^3} \times 22.202.688 \frac{Nm^3}{día} = 843.702.144 \frac{mg}{día}$$

$$843.702.144 \frac{mg}{día} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 kg}{1000 g} = 843,702 \frac{kg}{día}$$

$$843,702 \frac{kg}{día} \times \frac{365 día}{1 año} = 307.951,23 \frac{kg}{año}$$

Si se emite según el Caudal 3:

$$763.740 \frac{Nm^3}{h} \times \frac{24 h}{1 día} = 18.329.760 \frac{Nm^3}{día}$$

Recoger en total:

$$38 \frac{mg}{Nm^3} \times 18.329.760 \frac{Nm^3}{día} = 696.530.880 \frac{mg}{día}$$

$$696.530.880 \frac{mg}{día} \times \frac{1 g}{1000 mg} \times \frac{1 kg}{1000 g} = 696,531 \frac{kg}{día}$$

$$696,531 \frac{kg}{día} \times \frac{365 día}{1 año} = 254.233,815 \frac{kg}{año}$$

El SO₂ que se debe eliminar depende de los caudales, por lo tanto, en la Tabla 35 estará representado el SO₂ que se debe eliminar, y la media anual de esto, representada en kg SO₂ eliminado/año.

Caudal 1 (Nm ³ /h)	Caudal 2 (Nm ³ /h)	Caudal 3 (Nm ³ /h)
1.152.770	925.112	763.740
SO₂ eliminado por caudales		
Caudal 1 (kg/h)	Caudal 2 (kg/h)	Caudal 3 (kg/h)
192,09	154,16	127,27
Caudal 1 (kg/año)	Caudal 2 (kg/año)	Caudal 3 (kg/año)
1.682.749,85	1.350.427,30	1.114.865,38
Media (kg SO₂ eliminado/año)		
1.382.680,84		

Tabla 35: Cálculo del SO₂ eliminado por caudales y medio (kg SO₂ eliminado/año).

Por lo tanto, teniendo los kg SO₂ eliminados al año y el coste total anual, el coste específico de desulfuración será el siguiente:

$$\text{Coste específico desulfuración} = \frac{\text{Coste total anual (€/año)}}{\text{kg SO}_2\text{ eliminado/año}}$$

$$\text{Coste específico desulfuración} = \frac{1.458.417,07 \text{ €/año}}{1.382.680,84 \text{ kg SO}_2\text{ elim/año}}$$

$$\text{Coste específico desulfuración} = 1,05 \frac{\text{€}}{\text{kg SO}_2\text{ eliminado}}$$

Este resultado indica que por cada kg de SO₂ que elimine la planta desulfuradora, la central térmica tiene que gastar 1,05 €.

Por lo tanto, este valor muestra que para una central térmica en la cual se utiliza como combustible un carbón con bajo contenido en azufre (<1,5%), en la cual no se superan los límites de emisión de una manera excesiva; la instalación de los equipos para realizar la desulfuración mediante inyección de absorbente seco es la medida más apropiada. No superando a través de esta desulfuración los valores límite de emisión (VLE) establecidos por la legislación actual.

A su vez, estos datos permitirán la implantación de este tipo de desulfuración mediante inyección de absorbente seco en los conductos en distintos tipos de centrales, en las cuales las emisiones de azufre no superen los valores límite de emisión entre el 50-60%, para que esta tecnología siga siendo rentable.

6. BIBLIOGRAFÍA

6.1. Referencias bibliográficas

Aranda Hidalgo J. L. (2014). *Desulfuración de los Gases de Combustión mediante Absorción Húmeda con CaCO₃*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Universidad de Córdoba.

Asociación de Ingenieros ICAI. (2007). *Consideraciones ambientales de la producción de energía eléctrica en España (II/II)*. Anales de mecánica y electricidad. Volumen 84. Nº2.

Baligar, V. C., Clark, R. B., Korcak, R. F., & Wright, R. J. (2011). *2 Flue Gas Desulfurization Product Use on Agricultural Land*. *Advances in agronomy*, 111, 51.

Barthelmy, David. *Mineralogy Database*. [<http://webmineral.com>] (1997-2014). Última consulta: Junio 2017.

Brinckerhoff, P. (2013). *Electricity Generation Cost Model*. Update of Nonrenewable Technologies. Department of Energy and Climate Change. Reporte final 3512649A.

Bigham, J. M., Kost, D. A., Stehouwer, R. C., Beeghly, J. H., Fowler, R., Traina, S. J., ... & Dick, W. A. (2005). *Mineralogical and engineering characteristics of dry flue gas desulfurization products*. *Fuel*, 84(14), 1839-1848.

Böhm, J. (1982). *Electrostatic precipitators*. Elsevier Science & Technology.

Carpenter, A. (2012). *Low water FGD technologies, Profiles*. United Kingdom: IEA Clean Coal Center.

Castro González, J. A., Rivas Penney, C. R., Durán Moreno, A., Durán de Bazúa, C. (2001). *Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del arte*. Tecnología Ciencia Ed. (IMIQ)16(2): 89-100.

Chemical Engineering. Essentials for the CPI Professional. – Chemical Engineering Plan Cost Index [<http://www.chemengonline.com>] (2016). Última consulta: Octubre 2017.

Chen, L., Dick, W. A., & Nelson, S. (2001). *Flue gas desulfurization by-products additions to acid soil: alfalfa productivity and environmental quality*. *Environmental Pollution*, 114(2), 161-168.

Córdoba, P. (2015). *Status of flue gas desulphurization (FGD) systems from coal-fired power plants: overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs*. *Fuel*, 144, 274-286.

Couper, J. R., Penney, W. R., & Fair, J. R. (2009). *Chemical Process Equipment-Selection and Design (Revised 2nd Edition) – Chapter 21: Costs of Individual Equipment*. Gulf Professional Publishing.

Cristóbal J., Guillén-Gosálbez G., Jiménez L., Irabien A. (2012). (1). *Multi-objective optimization of coal-fired electricity production with CO₂ capture*. *Applied Energy*. 98, 266 – 272.

Cristóbal J., Guillén-Gosálbez G., Jiménez L., Irabien A. (2012). (2). *Optimization of global and local pollution control in electricity production from coal burning*. *Applied Energy*. 92, 369 – 378.

Curry, A. (2013). *Regulatory Impact Analysis for the Proposed Standards of Performance for Greenhouse Gas Emissions for New Stationary Sources: Electric Utility Generating Units*. U.S.A.: Health and Environmental Impacts Division Research Triangle Park, Environmental Protection Agency.

de las Obras-Loscertales, M., Rufas, A., de Diego, L. F., García-Labiano, F., Gayán, P., Abad, A., & Adánez, J. (2015). *Morphological analysis of sulfated Ca-based sorbents under conditions corresponding to oxy-fuel fluidized bed combustion*. *Fuel*, 162, 264-270.

de Montiano Redondo J. (2015). *Reutilización de subproductos de la calcinación de magnesita en desulfuración en seco*. Trabajo fin de carrera. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación. Universidad de Cantabria.

Efthimiadou, A., Nikolaides, I. P., & Tzourlidakis, A. (2015). *A proposal for SO₂ abatement in existing power plants using rich in calcium lignite*. *Applied Thermal Engineering*, 74, 119-127.

ELSAM (1995). *Investigation of Low-Cost Desulfurisation Technologies*. EP94/1090. Fredericia. Denmark.

EMASESA S.A. (2016). *Resumen de las tarifas de agua 2016. Conceptos variables y cuotas fijas*.

Eurelectric (2006). *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*. European Commission.

Fernández Díez, Pedro. *Biblioteca sobre Ingeniería Energética. Centrales Térmicas*. [<http://www.pfernandezdiez.es>] (2000-17). Última consulta: Julio 2017.

Gaikwad, R., Boward, W. L., & DePriest, W. (2003). *Wet flue gas desulfurization technology evaluation*. Project Rep. Prepared for the National Lime Association, Sargent & Lundy, Chicago.

Gao, J., Liu, J., Zhai, S., Fu, Y., Tang, X., & Zeng, Y. (2011). *Application progress of flue gas dry purification technology by activated coke (carbon)*. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 5, 033.

Garcés Giraldo, L. F. y Hernández Ángel, M. L. (2004). *La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local*. *Revista Lasallista de Investigación*, vol. 1, núm. 2, 67-72.

Garea, A., Herrera, J. L., Marques, J. A., & Irabien, A. (2001). *Kinetics of dry flue gas desulfurization at low temperatures using Ca (OH)₂: competitive reactions of sulfation and carbonation*. *Chemical engineering science*, 56(4), 1387-1393.

Glassman, I., Yetter, R. A., & Glumac, N. G. (2014). *Combustion*. Academic press.

- Gobierno de España. (2013). *Documento BREF. Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea en el ámbito de las Grandes Instalaciones de Combustión*. Madrid.
- Grover, D. (2016). *Declining pollution abatement R&D in the United States: theory and evidence*. Industrial and Corporate Change, dtw053.
- Gutiérrez Ortiz F. J., Vidal F., Ollero P. et al. (2006). *Pilot-Plant Technical Assessment of Wet Flue Gas Desulfurization Using Limestone*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(4), 1466-1477.
- Gutiérrez Ortiz F. J., y Ollero, P. (2008). *Modeling of the in-duct sorbent injection process for flue gas desulfurization*. Separation and Purification Technology, 62(3), 571-581.
- Hernández García B. (2012). *Diseño de una planta de producción de 90.000 ton/año de dióxido de titanio*. Proyecto fin de carrera. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Valladolid.
- Instituto Nacional de Estadística [<http://www.ine.es/>] Creada por: INE, 2017. Última consulta: Junio 2017.
- Jafarnejad, S. (2016). *Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SOx) emissions from the petroleum industry: a review*. Chemistry International, 2(4), 242-253.
- Jamil, R., Ming, L., Jamil, I. y Jamil, R. (2013). *Application and Development Trend of Flue Gas Desulfurization (FGD) Process: A Review*. International Journal of Innovation and Applied Studies, 4(2), 286-297.
- Klingspor, J. S., Tokerud, A., & Ahman, S. (1998). *Desulfuración económica de gases de combustión*. Dyna, 73(4), 6-16.
- Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (1997). *Gas purification*. 5th. Gulf, Houston, TX, 825-838.
- Kost, D. A., Bigham, J. M., Stehouwer, R. C., Beeghly, J. H., Fowler, R., Traina, S. J., ... & Dick, W. A. (2005). *Chemical and physical properties of dry flue gas desulfurization products*. Journal of environmental quality, 34(2), 676-686.
- Londoño, C. A. (2002). *Combustión de Carbón*. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín.
- Marocco, L., & Mora, A. (2013). *CFD modeling of the Dry-Sorbent-Injection process for flue gas desulfurization using hydrated lime*. Separation and Purification Technology, 108, 205-214.
- Martínez I. (2000). *Termodinámica básica y aplicada*. Universidad Politécnica de Madrid (Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos).
- Maziuk, J. (2015). *Método de eliminación de dióxido de azufre de una corriente de gas de combustión*. Oficina Española de Patentes y Marcas. Gobierno de España.

- Miller B. (2011). *Emissions Control Strategies for Power Plants*. Clean Coal Engineering Technology, 53–68.
- Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital. – Gobierno de España (2017). *Indicadores y Estadísticas. Precio neto de la electricidad para uso doméstico e industrial*. España.
- Ministerio de Industria, Energía y Turismo. Secretaría de Estado de Energía. – Gobierno de España (2015). *Libro de la Energía en España*. España.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2005). *Guías de la calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Resumen de la evaluación de riesgos*. Actualización mundial.
- Orozco C., Pérez A., González M. N., et al. (2004). *Contaminación Ambiental. Una visión desde la química*. Thomson Editores Spain Paraninfo, S.A.
- Peters, Timmerhaus, West. (2002). Equipment costs. *Calculation page of the book "Plant Design and Economics for Chemical Engineers"*. 5th ed. Mc Graw-Hill.
- Pretorius, L., Piketh, S., Burger, R. y Neomagus, H. (2015). *A perspective on South African Coal Fired Power Station Emissions*. Journal of Energy in Southern Africa, 26(3), 7-40.
- Prieto, I. (2000). *Centrales térmicas. Desulfuración de humos*. Open Course Ware: Universidad de Oviedo (Escuela de Ingenieros Industriales).
- Raja A. K., Srivastava A. P., Dwivedi M. (2006). *Power plant engineering*. New Delhi: New Age International. Ltd. Publishers.
- Rohan F., D. McNabb, R. Coade, R. Coldham, M. Mason, D. Holmes, D. Pham, D. Swainsbury, G. Goonan, T. Johnson, S. D. Mann. (2000). *Non-Based Operation of Coal-Fired Power Plant*. IEA Coal Research. Londres.
- Scala, F., D'Ascenzo, M., & Lancia, A. (2004). Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption. *Separation and Purification Technology*, 34(1), 143-153.
- Schnelle, K. B., & Brown, C. A. (2002). *Air pollution control technology handbook*. CRC press: Boca Ratón, EE.UU.
- Shen, Z., Guo, S., Kang, W., Zeng, K., Yin, M., Tian, J., & Lu, J. (2012). *Kinetics and mechanism of sulfite oxidation in the magnesium-based wet flue gas desulfurization process*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51(11), 4192-4198.
- Shi, L., Liu, G., Higgins, B. S., & Benson, L. (2011). *Computational modeling of furnace sorbent injection for SO₂ removal from coal-fired utility boilers*. Fuel Processing Technology, 92(3), 372-378.
- Sierra Sierra N. *Estudio de la Normativa Medioambiental en el Sector de la Energía Eléctrica mediante Combustibles Fósiles. Aplicación en una Central Térmica de Carbón en la Provincia de León*. (2015), Trabajo Fin de Máster. Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas. Universidad de León.

- Srivastava R. et al. (2000). *Controlling SO₂ Emissions: A Review of Technologies*. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. Washington, D.C.
- Srivastava R., Jozewicz W., Singer C. (2001). *SO₂ Scrubbing Technologies: A Review*. *Environmental Progress*, 20(4), 219-228.
- Srivastava R. & Jozewicz W. (2001) *Flue Gas Desulfurization: The State of the Art*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51(12), 1676-1688.
- Stern, A. C. (Ed.). (2014). *Fundamentals of air pollution*. Elsevier.
- Stirling D. (2000). *The Sulfur problem: cleaning up industrial feedstocks*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, United Kingdom.
- Toole-O'Neil, B. (Ed.). (2012). *Dry scrubbing technologies for flue gas desulfurization*. Springer Science & Business Media.
- United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), 2015. *AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 8: Inorganic chemical industry. Sulfur recovery*.
- Wang, L. K., Pereira, N. C., & Hung, Y. T. (Eds.). (2004). *Handbook of environmental engineering Volume 2: Advanced Air and Noise Pollution Control*. Humana Press, Inc., Totowa, New Jersey.
- Wu, C.F., Khang, S. J., Keener, T. C., Lee, S. K. (2004). *A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization*. *Advances in Environmental Research* 8. Elsevier Science Ltd, 8(3), 655-666.

6.2. Referencias legislativas

- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).
- Real Decreto 815/2013, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación.
- Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación y la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados.
- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

ANEXOS

ANEXO I: Emisiones a la atmósfera de las centrales de combustión alimentadas con carbón o lignito.

Las tablas que aparecen a continuación muestran valores de las centrales de combustión en condiciones normales de funcionamiento y carga constante.

Significado abreviaturas que aparecerán en las tablas siguientes:

- CP: Combustión en parrilla.
- CCP: Combustión de carbón pulverizado.
- CLF (P, A, C): Combustión en lecho fluido (a presión, atmosférico, circulante).
- DGC (húmeda): Desulfuración húmeda del gas de combustión.
- DGC (sa): Desulfuración del gas de combustión con un secador atomizador.
- PE: Precipitadores electrostáticos.
- FT: Filtro de tela.
- SCR: Reducción catalítica selectiva de los NOx.
- SNCR: Reducción no catalítica selectiva de los NOx.
- Mp: Medidas primarias para reducir las emisiones de NOx.

Capacidad (MWt)	Técnica de combustión	Medidas de reducción de las emisiones	Emisiones de SO ₂ a la atmósfera (mg/Nm ³)	Notas
50 - 100	CP			
	CCP		52 - 128	
	CLFA			
	CLFP	Inyección de caliza.		
100	CLFP	2 x 70 MWt con RCS (+ calefacción urbana).	170	Combustible: carbón bituminoso, 0,7% de azufre.
100 - 300	CP			
	CCP			
	CLFA	Inyección de caliza al nivel del aire secundario.	200 - 800	Técnica de combustión en parrilla caliente.
	CLFA	FT / DGC (húmeda) / SCR	40 - 110	
	CLFA	DGC (sa) / FT / SCR	75	
	CLFP	Caliza / SCR		Central en Japón.
	CLFP	Caliza / SNCR		
> 300	CLFC	Caliza / PE	100 - 200	
	CCP	Sin medidas de reducción	2000 - 3000	Carbón estándar 1% de azufre.
	CCP	PE / DGC (húmeda) / SCR	20 - 252	Caldera de fondo seco en varias GIC.
	CCP	PE / DGC (húmeda) / SCR	185	Caldera de fondo húmedo.
	CCP	Mp / DGC (sa) / PE / SCR	130	
	CCP	Mp / DGC (sa) / PE	170	
	CCP	Mp (LNB) / DGC (sa) / FT	170	
	CCP	Mp (recombustión gas-carbón)		
	CCP	Mp (recombustión gas-carbón)		
CLFC	Caliza + PE	100 - 200		

Tabla A 1: Emisiones (concentración) a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con carbón (Eurelectric, 2006).

Capacidad (MWt)	Técnica de combustión	Medidas de reducción de las emisiones	Eficiencia eléctrica (%)	Eficiencia del combustible (%)	Emisiones específicas de SO ₂ a la atmósfera (mg/Nm ³)
50 - 100	CP				
	CCP	PE / DESONOX	29	80	
	CLFA				
	CLFP	Caliza			
100 - 300	CP				
	CCP				
	CLFA	DGC (seca) / FT / SCR	25	81	26,1
	CLFA	Caliza / PE	38	54,2	
	CLFP	Caliza / SNCR			
	CLFP	Caliza / SCR			
> 300	CCP	PE / DGC (húmeda) /SCR	32 – 44	37 – 70	
	CCP	PE / DGC (húmeda) /SCR	< 39		
	CLFA				
	CLFC		39		

Tabla A 2: Emisiones específicas a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con carbón (Eurelectric, 2006).

Capacidad (MWt)	Técnica de combustión	Medidas de reducción de las emisiones	Emisiones de SO ₂ a la atmósfera (mg/Nm ³)	Notas
50 - 100	CP			
	CCP			
	CLFA			
100 - 300	CP			
	CCP			
	CLFA	Caliza / PE	393	N ₂ O 26 mg/Nm ³
> 300	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / PE / DGC (húmeda)	77 – 341	Caldera de fondo seco.
	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / PE / DGC (húmeda)		
	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / Filtro de Carbón Activo / DGC (húmeda)	5	Emisiones de dioxinas entre 1 y 30 pgTEQ/Nm ³
	CCP	PE / DGC (húmeda) / SCR	230	Lignito duro
	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / Filtro de Carbón Activo / DGC (seca)	241,2	
	CCP	Mp (integrada en el proceso de combustión) / PE DESOX natural	300 -450	Alto índice de desulfuración influida por la alta alcalinidad de las cenizas en lignitos de baja carbonización.
	CCP	Mp (integrada en el proceso de combustión) / PE	2.000	Bajo índice de desulfuración influida por la alcalinidad de las cenizas en lignitos de bajo grado de carbonización.
	CCP		50 - 200	

Tabla A 3: Emisiones a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con lignito (Eurelectric, 2006).

Capacidad (MWt)	Técnica de combustión	Medidas de reducción de las emisiones	Eficiencia eléctrica (%)	Eficiencia del combustible (%)	Emisiones específicas de SO ₂ a la atmósfera (mg/Nm ³)
50 - 100	CP				
	CCP				
	CLFA				
100 - 300	CP				
	CCP	Caliza / PE	28	41,7	177,4
	CLFA				
> 300	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / PE / DGC (húmeda)	35,7 / 41,7		5 - 112
	CCP	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / Filtro de Carbón Activo / DGC (húmeda)	37		2,16
	CLFA	Mp (LNB, aire y combustible en etapas) / Filtro de Carbón Activo / DGC (sa)	28,9	69,1	
	CLFC				

Tabla A 4: Emisiones específicas a la atmósfera de centrales de combustión alimentadas con lignito (Eurelectric, 2006).

ANEXO II: Nivel de emisión de SO₂ en algunas instalaciones de combustión

Capacidad (MWt)	Nivel de emisión de SO ₂ (mg/Nm ³)			
	Carbón y lignito		Turba	
	Instalaciones nuevas	Instalaciones existentes	Instalaciones nuevas	Instalaciones existentes
50 - 100	200 – 400 150 – 400 (CLF)	200 – 400 150 – 400 (CLF)	200 - 300	200 - 300
100 - 300	100 - 200	100 - 250	200 – 300 150 – 300 (CLF)	200 – 300 150 – 300 (CLF)
> 300	20 – 150 100 – 200 (CLFC / CLFP)	20 – 200 100 – 200 (CLFC / CLFP)	50 – 150 50 – 200 (CLF)	50 - 200

Tabla A 5: Nivel de emisión de SO₂ en algunas instalaciones de combustión (Eurelectric, 2006).

ANEXO III: Análisis de costes asociado al consumo de reactivo $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En la Tabla A6 están representados los valores del incremento de eficiencias de eliminación de SO_2 con la variación de la relación de recirculación y con la variación de la relación molar Ca/S.

RR Ca/S	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,0	0,0	2,4	4,7	7,1	9,4	11,8	14,1	16,5	17,7	18,8	20,0
1,1	0,7	3,1	5,4	7,8	10,1	12,5	14,9	17,2	18,4	19,5	20,7
1,2	1,4	3,8	6,1	8,5	10,9	13,2	15,6	17,9	19,1	20,3	21,4
1,3	2,1	4,5	6,9	9,2	11,6	13,9	16,3	18,6	19,8	21,0	22,1
1,4	2,9	5,2	7,6	9,9	12,3	14,6	17,0	19,4	20,5	21,7	22,9
1,5	3,6	5,9	8,3	10,6	13,0	15,4	17,7	20,1	21,2	22,4	23,6
1,6	4,3	6,6	9,0	11,4	13,7	16,1	18,4	20,8	22,0	23,1	24,3
1,7	5,0	7,4	9,7	12,1	14,4	16,8	19,1	21,5	22,7	23,8	25,0
1,8	5,7	8,1	10,4	12,8	15,1	17,5	19,9	22,2	23,4	24,5	25,7
1,9	6,4	8,8	11,1	13,5	15,9	18,2	20,6	22,9	24,1	25,3	26,4
2,0	7,1	9,5	11,9	14,2	16,6	18,9	21,3	23,6	24,8	26,0	27,1
2,1	7,9	10,2	12,6	14,9	17,3	19,6	22,0	24,4	25,5	26,7	27,9
2,2	8,6	10,9	13,3	15,6	18,0	20,4	22,7	25,1	26,2	27,4	28,6
2,3	9,3	11,6	14,0	16,4	18,7	21,1	23,4	25,8	27,0	28,1	29,3
2,4	10,0	12,4	14,7	17,1	19,4	21,8	24,1	26,5	27,7	28,8	30,0

Tabla A 6: Incremento de eficiencias de eliminación de SO_2 con la RR y la Ca/S.

Las emisiones de SO₂ y el SO₂ eliminado aplicando las eficiencias calculadas anteriormente en la tabla A6 y la eficiencia del sistema de desulfuración aparecerán representadas de la tabla A7 a la tabla A17.

RR	Ca/S	Eficiencia (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
0	1,0	50,0	119	119
0	1,1	50,7	120,7	117,3
0	1,2	51,4	122,4	115,6
0	1,3	52,1	124,1	113,9
0	1,4	52,9	125,8	112,2
0	1,5	53,6	127,5	110,5
0	1,6	54,3	129,2	108,8
0	1,7	55,0	130,9	107,1
0	1,8	55,7	132,6	105,4
0	1,9	56,4	134,3	103,7
0	2,0	57,1	136	102
0	2,1	57,9	137,7	100,3
0	2,2	58,6	139,4	98,6
0	2,3	59,3	141,1	96,9
0	2,4	60,0	142,8	95,2

Tabla A 7: SO₂ eliminado y emitido para una RR=0.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	1	52,4	124,61	113,39
1,1	50,7	1	53,8	128,01	109,99
1,2	51,4	1	55,2	131,41	106,59
1,3	52,1	1	56,6	134,81	103,19
1,4	52,9	1	58,1	138,21	99,79
1,5	53,6	1	59,5	141,61	96,39
1,6	54,3	1	60,9	145,01	92,99
1,7	55,0	1	62,4	148,41	89,59
1,8	55,7	1	63,8	151,81	86,19
1,9	56,4	1	65,2	155,21	82,79
2,0	57,1	1	66,6	158,61	79,39
2,1	57,9	1	68,1	162,01	75,99
2,2	58,6	1	69,5	165,41	72,59
2,3	59,3	1	70,9	168,81	69,19
2,4	60,0	1	72,4	172,21	65,79

Tabla A 8: SO₂ eliminado y emitido para una RR=1.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	2	54,7	130,22	107,78
1,1	50,7	2	56,1	133,62	104,38
1,2	51,4	2	57,6	137,02	100,98
1,3	52,1	2	59,0	140,42	97,58
1,4	52,9	2	60,4	143,82	94,18
1,5	53,6	2	61,9	147,22	90,78
1,6	54,3	2	63,3	150,62	87,38
1,7	55,0	2	64,7	154,02	83,98
1,8	55,7	2	66,1	157,42	80,58
1,9	56,4	2	67,6	160,82	77,18
2,0	57,1	2	69,0	164,22	73,78
2,1	57,9	2	70,4	167,62	70,38
2,2	58,6	2	71,9	171,02	66,98
2,3	59,3	2	73,3	174,42	63,58
2,4	60,0	2	74,7	177,82	60,18

Tabla A 9: SO₂ eliminado y emitido para una RR=2.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	3	57,1	135,83	102,17
1,1	50,7	3	58,5	139,23	98,77
1,2	51,4	3	59,9	142,63	95,37
1,3	52,1	3	61,4	146,03	91,97
1,4	52,9	3	62,8	149,43	88,57
1,5	53,6	3	64,2	152,83	85,17
1,6	54,3	3	65,6	156,23	81,77
1,7	55,0	3	67,1	159,63	78,37
1,8	55,7	3	68,5	163,03	74,97
1,9	56,4	3	69,9	166,43	71,57
2,0	57,1	3	71,4	169,83	68,17
2,1	57,9	3	72,8	173,23	64,77
2,2	58,6	3	74,2	176,63	61,37
2,3	59,3	3	75,6	180,03	57,97
2,4	60,0	3	77,1	183,43	54,57

Tabla A 10: SO₂ eliminado y emitido para una RR=3.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	4	59,4	141,44	96,56
1,1	50,7	4	60,9	144,84	93,16
1,2	51,4	4	62,3	148,24	89,76
1,3	52,1	4	63,7	151,64	86,36
1,4	52,9	4	65,1	155,04	82,96
1,5	53,6	4	66,6	158,44	79,56
1,6	54,3	4	68,0	161,84	76,16
1,7	55,0	4	69,4	165,24	72,76
1,8	55,7	4	70,9	168,64	69,36
1,9	56,4	4	72,3	172,04	65,96
2,0	57,1	4	73,7	175,44	62,56
2,1	57,9	4	75,1	178,84	59,16
2,2	58,6	4	76,6	182,24	55,76
2,3	59,3	4	78,0	185,64	52,36
2,4	60,0	4	79,4	189,04	48,96

Tabla A 11: SO₂ eliminado y emitido para una RR=4.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	5	61,8	147,05	90,95
1,1	50,7	5	63,2	150,45	87,55
1,2	51,4	5	64,6	153,85	84,15
1,3	52,1	5	66,1	157,25	80,75
1,4	52,9	5	67,5	160,65	77,35
1,5	53,6	5	68,9	164,05	73,95
1,6	54,3	5	70,4	167,45	70,55
1,7	55,0	5	71,8	170,85	67,15
1,8	55,7	5	73,2	174,25	63,75
1,9	56,4	5	74,6	177,65	60,35
2,0	57,1	5	76,1	181,05	56,95
2,1	57,9	5	77,5	184,45	53,55
2,2	58,6	5	78,9	187,85	50,15
2,3	59,3	5	80,4	191,25	46,75
2,4	60,0	5	81,8	194,65	43,35

Tabla A 12: SO₂ eliminado y emitido para una RR=5.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	6	64,1	152,66	85,34
1,1	50,7	6	65,6	156,06	81,94
1,2	51,4	6	67,0	159,46	78,54
1,3	52,1	6	68,4	162,86	75,14
1,4	52,9	6	69,9	166,26	71,74
1,5	53,6	6	71,3	169,66	68,34
1,6	54,3	6	72,7	173,06	64,94
1,7	55,0	6	74,1	176,46	61,54
1,8	55,7	6	75,6	179,86	58,14
1,9	56,4	6	77,0	183,26	54,74
2,0	57,1	6	78,4	186,66	51,34
2,1	57,9	6	79,9	190,06	47,94
2,2	58,6	6	81,3	193,46	44,54
2,3	59,3	6	82,7	196,86	41,14
2,4	60,0	6	84,1	200,26	37,74

Tabla A 13: SO₂ eliminado y emitido para una RR=6.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	7	66,5	158,27	79,73
1,1	50,7	7	67,9	161,67	76,33
1,2	51,4	7	69,4	165,07	72,93
1,3	52,1	7	70,8	168,47	69,53
1,4	52,9	7	72,2	171,87	66,13
1,5	53,6	7	73,6	175,27	62,73
1,6	54,3	7	75,1	178,67	59,33
1,7	55,0	7	76,5	182,07	55,93
1,8	55,7	7	77,9	185,47	52,53
1,9	56,4	7	79,4	188,87	49,13
2,0	57,1	7	80,8	192,27	45,73
2,1	57,9	7	82,2	195,67	42,33
2,2	58,6	7	83,6	199,07	38,93
2,3	59,3	7	85,1	202,47	35,53
2,4	60,0	7	86,5	205,87	32,13

Tabla A 14: SO₂ eliminado y emitido para una RR=7.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	8	67,7	161,05	76,95
1,1	50,7	8	69,1	164,45	73,55
1,2	51,4	8	70,5	167,85	70,15
1,3	52,1	8	72,0	171,25	66,75
1,4	52,9	8	73,4	174,65	63,35
1,5	53,6	8	74,8	178,05	59,95
1,6	54,3	8	76,2	181,45	56,55
1,7	55,0	8	77,7	184,85	53,15
1,8	55,7	8	79,1	188,25	49,75
1,9	56,4	8	80,5	191,65	46,35
2,0	57,1	8	82,0	195,05	42,95
2,1	57,9	8	83,4	198,45	39,55
2,2	58,6	8	84,8	201,85	36,15
2,3	59,3	8	86,2	205,25	32,75
2,4	60,0	8	87,7	208,65	29,35

Tabla A 15: SO₂ eliminado y emitido para una RR=8.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	9	68,8	163,82	74,18
1,1	50,7	9	70,3	167,22	70,78
1,2	51,4	9	71,7	170,62	67,38
1,3	52,1	9	73,1	174,02	63,98
1,4	52,9	9	74,5	177,42	60,58
1,5	53,6	9	76,0	180,82	57,18
1,6	54,3	9	77,4	184,22	53,78
1,7	55,0	9	78,8	187,62	50,38
1,8	55,7	9	80,3	191,02	46,98
1,9	56,4	9	81,7	194,42	43,58
2,0	57,1	9	83,1	197,82	40,18
2,1	57,9	9	84,5	201,22	36,78
2,2	58,6	9	86,0	204,62	33,38
2,3	59,3	9	87,4	208,02	29,98
2,4	60,0	9	88,8	211,42	26,58

Tabla A 16: SO₂ eliminado y emitido para una RR=9.

Ca/S	Eficiencia (%)	RR	Eficiencia Total (%)	SO ₂ ELIMINADO (mg/Nm ³)	SO ₂ EMITIDO (mg/Nm ³)
1,0	50,0	10	70,0	166,60	71,40
1,1	50,7	10	71,4	170,00	68,00
1,2	51,4	10	72,9	173,40	64,60
1,3	52,1	10	74,3	176,80	61,20
1,4	52,9	10	75,7	180,20	57,80
1,5	53,6	10	77,1	183,60	54,40
1,6	54,3	10	78,6	187,00	51,00
1,7	55,0	10	80,0	190,40	47,60
1,8	55,7	10	81,4	193,80	44,20
1,9	56,4	10	82,9	197,20	40,80
2,0	57,1	10	84,3	200,60	37,40
2,1	57,9	10	85,7	204,00	34,00
2,2	58,6	10	87,1	207,40	30,60
2,3	59,3	10	88,6	210,80	27,20
2,4	60,0	10	90,0	214,20	23,80

Tabla A 17: SO₂ eliminado y emitido para una RR=10.