



UNIVERSIDAD MICHUACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

DIVISION DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE
INGENIERIA MECANICA

AREA DE ESTUDIO: TERMOFLUIDOS

"ANALISIS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN Y POST-COMBUSTION ASI COMO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PRECALENTADOR DE AIRE PARA EVITAR SU ENSUCIAMIENTO DEBIDO A LAS SALES DE SULFATOS DE AMONIO Y BISULFATOS DE AMONIO"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERIA MECANICA

PRESENTA: EDGAR PASTOR MARTINEZ

ASESOR: Dr. CRISANTO MENDOZA COVARRUBIAS



COASESOR: Dr. CARLOS EMILIO ROMERO

MORELIA, MICHUACAN MARZO DE 2006

INDICE

	Pag.
Resumen.....	1
Justificación.....	3
Antecedentes.....	5
Objetivos.....	9
Introducción.....	10
Hipótesis.....	12
Capitulo I. Centrales de quemado de carbón.....	13
1.1 Generalidades.....	13
1.2 Precalentadores de aire.....	18
1.3 Superficies de Transferencia de calor.....	24
Capitulo II. Sistemas de control de NO _x	30
2.1 Aspectos fundamentales	32
2.2 Tecnologías disponibles.....	34
2.3 Nuevas alternativas.....	35
2.4 SNCR.....	36
2.5 SCR.....	40
Capitulo III. Ensuciamiento del precalentador de aire.....	47
3.1 Mecanismo de ensuciamiento 1.....	47
3.2 Mecanismo de ensuciamiento 2.....	48
3.3 Mecanismo de ensuciamiento 3.....	53
3.4 Sistema de limpieza del precalentador de aire.....	54
Capitulo IV. Análisis termodinámico de las reacciones de NH ₃ en las temperaturas del precalentador de aire.....	57
4.1 Equilibrio termodinámico.....	60
Capitulo V. Variación de las condiciones de operación del precalentador de aire.....	78
5.1 Modelo APH.....	78
5.2 Efecto de la transferencia de calor en la operación del precalentador de aire y en las temperaturas del metal.....	85
5.3 El efecto de fuga de aire y flujos desviados.....	92
5.3.1 Efecto de la relación proporcional de capacidad.....	92

5.3.2	Efecto de la fuga del APH.....	94
5.3.3	Efecto de los flujos desviados de aire y gas.....	97
5.4	Modificación de las condiciones de operación.....	104
	Conclusiones.....	115
	Glosario.....	118
	Referencias.....	121

RESUMEN

La experiencia en los México y en el extranjero ha mostrado que los precalentadores de aire regenerativos convencionales son susceptibles a ensuciarse con depósitos de bisulfato de amonio. La adición de amoniaco en el equipo de remoción de NO_x conduce más frecuentemente a paros de las unidades con el propósito de lavar con agua el precalentador de aire. El rango de temperatura en el que la deposición de los bisulfatos de amonio ocurre sobre los elementos del precalentador de aire regenerativo ha sido identificado y verificado por algunos investigadores. El presente trabajo presenta un estudio de la formación y control potencial de las sales de bisulfato de amonio en los precalentadores de aire rotativos. Para minimizar el impacto de los bisulfatos de amonio se incluyó la modificación de los perfiles de temperatura dentro del precalentador de aire y la eliminación de ciertas características problemáticas en esta zona crítica de temperatura. Además se realizaron modificación de las condiciones de operación del precalentador de aire utilizando el modelo de transferencia de calor APH (Air PreHeater) y un análisis de las reacciones de NH_3 que ocurren en las temperaturas típicas del precalentador de aire. También se realizo un análisis de los factores que afectan la transferencia de calor y la eficiencia del precalentador de aire. Estas medidas, acopladas con un control razonable del escabullimiento de amonio, reducirán dramáticamente el requerimiento para los lavados del precalentador de aire.

ABSTRACT

Experience in the Mexico and overseas has shown that conventional regenerative air preheaters are susceptible to fouling with ammonium bisulfate deposits. Addition of ammonia in the NO_x removal equipment lead to more frequent unit outages for the purpose of water washing the air preheater. The temperature range at which ammonium bisulfates deposition occurs onto regenerative air preheater elements has been identified and verified by some researchers. This work present a analysis of the formation and potential control of ammonium bisulfate salts in rotative air preheaters. To minimize the impact of ammonium bisulfates was included modifications of the temperature profiles in the air preheater and eliminating of certain problematic features in this temperature critical zone. Furthermore, was performed modifications of operating conditions from the air preheater using the APH model of heat transfer and an analysis of the reactions of NH_3 that occur at typical air preheater

temperatures. Also, was performed an analysis of the factors that affect heat transfer and effectiveness of air preheater. These measures, coupled with reasonable control of ammonia slip, will dramatically reduce requirements for air preheater washes.

JUSTIFICACIÓN

Los precalentadores de aire en centrales térmicas, son dispositivos diseñados para calentar el aire de la combustión aprovechando del calor de los gases de combustión. Esta operación nos permite aumentar la eficiencia de los generadores de vapor y reducir la contaminación al disminuir la cantidad de combustible quemado.

La experiencia en los México y en el extranjero ha mostrado que los precalentadores de aire regenerativos convencionales son susceptibles a ensuciarse con depósitos de bisulfato de amonio (ABS). Este compuesto tiene características especiales, tales como: pegajoso, corrosivo y difícil de remover, lo que lo hace particularmente nocivo; ya que incrementa la caída de presión provocando un incremento en la potencia en los ventiladores, deteriora las superficies de transferencia de calor, disminuye la eficiencia en la generación neta de la planta y baja los índices de confiabilidad y disponibilidad de las centrales. El excesivo ensuciamiento de los precalentadores, fuerza la interrupción de la unidad para realizar un lavado de los precalentadores, llevando consigo una pérdida financiera estimada por parada en aproximadamente 100 mil dólares (para una planta de 600 MW), tanto en el costo del lavado como en la pérdida de generación.

La adición de amoniaco basada en equipo de remoción de NO_x , conduce con más frecuencia a paros de las unidades con el propósito de lavados con agua del precalentador de aire. El rango de temperatura en el que la deposición de los bisulfatos de amonio ocurre sobre los elementos del precalentador de aire regenerativo, ha sido identificado y verificado por algunos investigadores. Una técnica para minimizar el impacto de los bisulfatos de amonio, incluye la modificación de los perfiles de temperatura dentro del precalentador de aire y la eliminación de ciertas características problemáticas en esta zona crítica de temperatura.

De aquí, la importancia de realizar un estudio de las reacciones que ocurren en los procesos de combustión y post-combustión para entender los mecanismos de ensuciamiento y obtener una metodología para el tratamiento del ensuciamiento en los precalentadores de aire.

La contribución del presente trabajo se basa en tres aspectos fundamentales que son:

- 1) La identificación de los compuestos que se pueden formar en el precalentador de aire, así como el estado de las temperaturas iniciales de formación de los bisulfatos de amonio a un conjunto dado de condiciones.
- 2) El estado del comportamiento de las condiciones de operación del precalentador de aire cuando son variadas paramétricamente.
- 3) La determinación de las condiciones óptimas de operación en el precalentador de aire para evitar el proceso de ensuciamiento por sales de bisulfato de amonio.

ANTECEDENTES

Los únicos datos de laboratorio disponibles en la formación de sulfatos de amonio gaseosos NH_3 y SO_3 fueron obtenidos por el Dr. Jumpei Ando de Japón [2]. Sus pruebas mostraron que la mezcla de producto de reacción era principalmente el bisulfato de amonio con algo de sulfato de amonio presente. Otros investigadores informaron la presencia de los derivados $(\text{NH}_3\text{SO}_3)_2\text{NH}$ y $\text{NH}_3\text{SO}_3\text{NH}_2$ en sus experimentos de producción de sulfato de amonio.

Sin embargo, estos compuestos sólo fueron formados con una cantidad limitada de vapor de agua presente. Un gas de escape de calderas saturado (10 % de H_2O) tiene un exceso grande de vapor de agua, por consiguiente, estos compuestos no se formarían. En otros estudios, piro sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7]$ y ácido sulfámico ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) se han encontrado como productos de descomposición de sulfato de amonio. Sin embargo, estos productos sólo se formaron en atmósferas secas.

En 1978 Hitachi-Zosen [3] realizó un estudio para calcular las temperaturas iniciales de formación de los sulfatos y bisulfatos de amonio, considerando la combinación del NH_3 , SO_3 y H_2O como el mecanismo de reacción predominante, de donde en la Figura I se muestran los resultados obtenidos.

En 1982, la corporación Radian [12] (ahora una división de la URS Corp.) desarrolló un modelo termodinámico y cinético para la formación de sulfato y bisulfato de amonio. Generalmente esta es una de las referencia más mencionadas en los trabajos referentes a la formación de sales de sulfato y bisulfato de amonio, por lo cual los datos de las temperaturas de formación del bisulfato de amonio son considerados como los que más se aproximan a la realidad, ya que aun con los experimentos no se han podido establecer temperaturas de formación fijas, esto es debido a que la reacción se desarrolla muy rápidamente. La Figura II nos muestra el comportamiento de las temperaturas calculadas por Radian de la formación del bisulfato de amonio con respecto a la composición de NH_3 y SO_3 en los gases de escape de calderas a carbón.

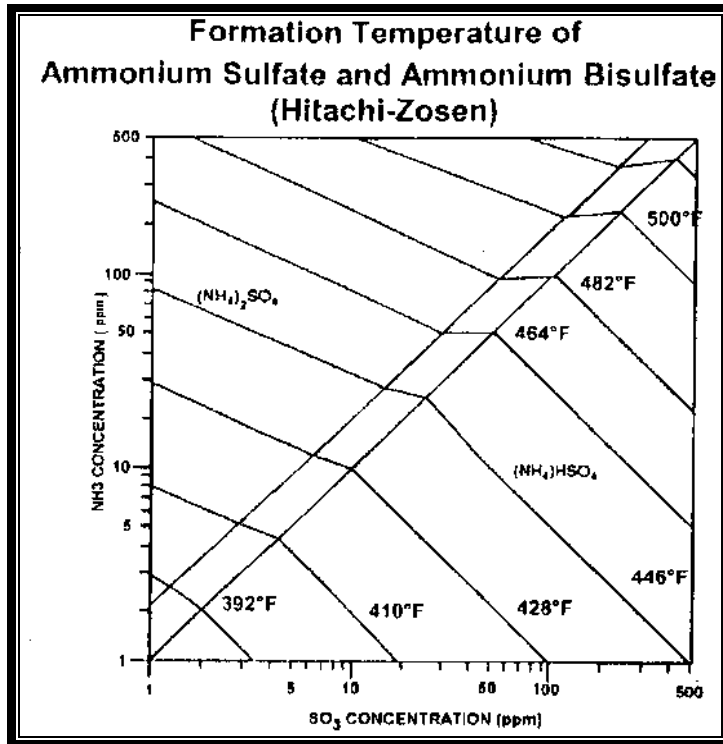


Figura I. Temperatura de Formación de Sulfato y bisulfato de amonio (Hitachi-Zosen)

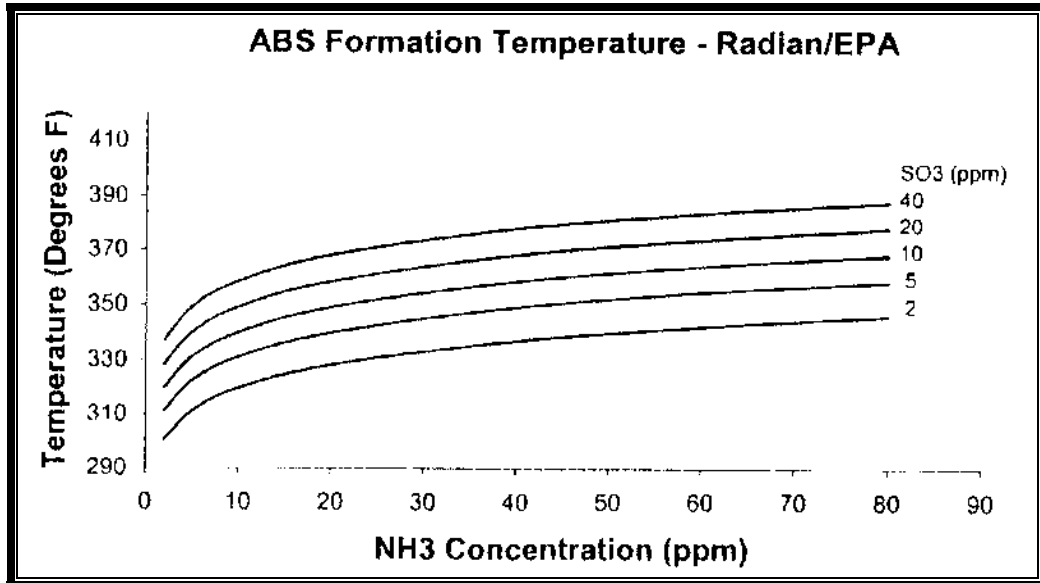


Figura II. Temperatura de Formación del ABS (Radian).

Muchos investigadores reportaron el fenómeno de relleno y bloqueo de poros de catalizadores usados para el control de NO_x en centrales termicas por sales de amonio, tales

como sulfato de amonio y bisulfato de amonio formados por la reacción entre NH_3 , SO_3 y H_2O .

Matsuda et al. [4], observó la deposición de bisulfato de amonio en catalizadores basados en TiO_2 aun a más altas temperaturas que las esperadas debido a las características termodinámicas del sulfato. Ellos explican este fenómeno por la teoría de la condensación capilar en microporos del catalizador. La Figura III nos muestra la temperatura de formación del bisulfato de amonio con respecto a la presión de equilibrio.

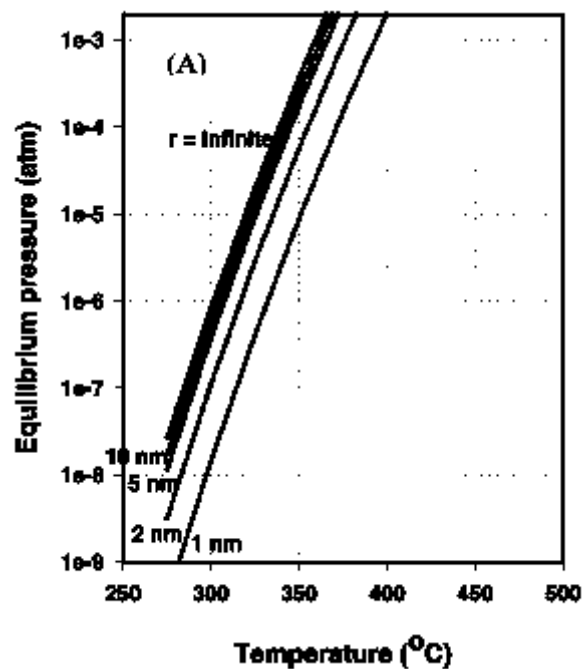


Figura III. Presión de equilibrio del bisulfato de amonio.

Kobayashi, N., et al [6]. Reporta una región de formación de los bisulfatos de amonio a unas determinadas condiciones dadas, que se encuentra en el rango de 200-240 °C. En la Figura IV se muestra esta situación.

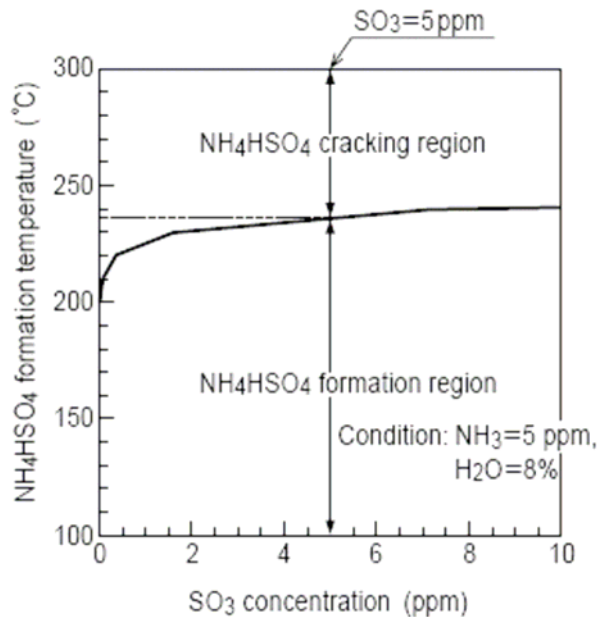


Figura IV. Región de formación del bisulfato de amonio obtenida de cálculos termodinámicos.

Existen gran número de referencias para la temperatura inicial de formación de los bisulfatos de amonio tales como el 1994 Electric Power Research Institute (EPRI) report TR-102414. Las referencias aceptadas, generalmente muestran temperaturas de formación de los ABS en un rango de 200 a 220°C, para carbones típicos de medio a bajo Azufre.

Datos adicionales en la formación de sulfatos del amonio son limitados. Los otros datos disponibles describen la producción de sulfato del amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), para el uso como fertilizante, vía cristalización de soluciones acuosas que contienen amoníaco y ácido sulfúrico. La investigación también se ha conducido en el área de los estudios atmosféricos, mientras normalmente se involucra una reacción en fase líquida (es decir, gotas de agua) a las temperaturas ambientes en lugar de una reacción de fase de gas a temperaturas elevadas.

OBJETIVOS

- Obtener datos del proceso de combinación de SO_3 y NH_3 .
- Investigar las opciones para reducir el contenido de NH_3 en los gases de escape.
- Investigar las opciones para reducir en los gases de combustión el contenido de SO_3 .
- Entender bien los mecanismos de ensuciamiento de los precalentadores de aire.
- Obtener una metodología de predicción del ensuciamiento de los precalentadores de aire.
- Investigar en los métodos de limpieza de los precalentadores de aire.
- Realizar modificaciones rentables de los precalentadores de aire.
- La optimización simultánea de los procesos de combustión y post-combustión.
- Compartir la Información.

INTRODUCCIÓN

Durante los procesos de generación de electricidad mediante la combustión de combustibles principalmente compuestos por carbón y derivados del petróleo, es inevitable la formación del trióxido de sulfuro (SO_3) y de óxidos de nitrógeno (NO_x). La cantidad exacta de SO_3 y NO_x formados son una función de múltiples factores entre los que se encuentran; las condiciones a las cuales se llevan a cabo el proceso de combustión y la actividad catalítica por la ceniza que se localiza en la sección convectiva de la caldera.

Los óxidos de nitrógeno generados durante la combustión en una caldera de una planta de potencia, forman una parte importante del total de NO_x emitidos a la atmósfera. Varios métodos para el control y reducción de NO_x se han propuesto y evaluado en plantas. Se ha probado que los procesos de reducción catalítica selectiva (SCR) son más convenientes en aplicaciones industriales. Los NO_x son reducidos de una manera selectiva mediante el uso del NH_3 en presencia de un exceso de oxígeno (O_2) sobre varios catalizadores. Desafortunadamente, la misma acción de catálisis que se necesita para la reducción de NO_x promueve una oxidación adicional de SO_2 a SO_3 .

Es bien conocido que bajo ciertas condiciones de los gases de escape de la combustión el SO_3 y el NH_3 , pueden reaccionar en forma de sulfato de amonio y/o bisulfato de amonio. La formación del sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y del bisulfato de amonio, NH_4HSO_4 , son reacciones dependientes de la temperatura que proceden cuando un gas que contiene NH_3 , SO_3 , y H_2O es enfriado. La temperatura en que estas reacciones empiezan a ocurrir depende de las concentraciones de reactantes en la fase de gas y en el producto formado. En un esfuerzo por cuantificar la relación entre las concentraciones del reactante, los productos formados, y la temperatura, un análisis termodinámico de la formación de las reacciones del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y del NH_4HSO_4 fue realizado.

Básicamente los sulfatos y los bisulfatos de amonio reaccionan a las temperaturas típicas del precalentador de aire, lo cual es nocivo ya que la deposición de estos compuestos provoca un ensuciamiento que a su vez provoca una caída de presión, así como un deterioro en las superficies de transferencia de calor. El ensuciamiento excesivo del precalentador de aire

obliga a poner fuera de servicio las unidades para permitir el lavado del precalentador de aire. La razón de la puesta fuera de las unidades, es por que la zona de deposición de los bisulfatos de amonio se encuentra entre la capa intermedia y la capa del extremo frío de un precalentador de aire tipo "Three Layer", lo cual nos limita la limpieza con los sopladores de hollín o depositos, ya que solo pueden limpiar la capa del extremo frío del precalentador, lo ideal es mover la zona de deposición a la capa del extremo frío, lo más cerca del extremo del precalentador de aire.

Una de las alternativas para disminuir los daños causados por la formación de bisulfatos de amonio, es modificar las condiciones de operación de los precalentadores de aire para que la deposición de los bisulfatos de amonio ocurra en un lugar cercano a la salida de los precalentadores de aire, para que este compuesto pueda ser removido fácilmente por los sopladores.

HIPÓTESIS

Una de las alternativas para disminuir los daños causados por la formación de los bisulfatos de amonio, es modificar las condiciones de operación de los precalentadores de aire para que la deposición de los bisulfatos de amonio ocurra en un lugar cercano a la salida de los precalentadores de aire, para que este compuesto pueda ser removido fácilmente. Para este paso se hará uso de algunas herramientas como: un código experimental, este código fue diseñado para predecir la eficiencia térmica de los calentadores de aire regenerativos. El código, realiza simulaciones numéricas de los procesos de transferencia de calor dentro de la matriz APH. El código utiliza información sobre la geometría de precalentador de aire y condiciones de operación (temperatura de entrada de aire y los gases calientes, así como flujos másicos de aire y gases calientes a través del precalentador de aire) para calcular las temperaturas del aire de combustión y del metal dentro de precalentador de aire, y la eficiencia del precalentador de aire. También se debe verificar la temperatura de formación del sulfato de amonio y bisulfato de amonio. Para esto, se realizarán los balances termodinámicos de las especies en la mezcla de los gases de la combustión.

Utilizando los resultados del análisis termodinámico, se realizan las modificaciones al código con el objetivo de obtener unas condiciones óptimas de operación del precalentador de aire.

Otra de las alternativas es el modificar la composición química de los gases de la combustión sin pasar los límites en el control de NO_x . Para esto se realizan los balances termodinámicos de las especies en la mezcla de los gases de la combustión, así como una investigación sobre las alternativas para controlar el ensuciamiento controlando los procesos de combustión y post-combustión.

CAPITULO I

CENTRALES TERMOELÉCTRICAS DE QUEMADO DE CARBÓN

1.1 GENERALIDADES

La electricidad, es un ingrediente esencial de las economías de nuestros países de América del Norte. Sin embargo, el sector eléctrico, tanto en el contexto nacional como en el transfronterizo, se considera de uso intensivo desde el punto de vista de los recursos y el medio ambiente. En este sentido, la contaminación atmosférica y los gases de efecto invernadero constituyen las principales preocupaciones.

El establecimiento de políticas ambientales y energéticas adecuadas en América del Norte depende de una buena información científica y confiable sobre emisiones de contaminantes al ambiente y sus consecuencias.

El sistema de energía eléctrica en América del Norte es muy diverso y sumamente complejo, con importantes implicaciones para el desempeño económico nacional, la seguridad energética y la calidad de vida. Un abasto de electricidad confiable, limpio y a un precio razonable es esencial para el funcionamiento de la economía moderna de todos los países, sin dejar de mantener y mejorar la calidad de vida de sus ciudadanos. Un gran desafío que hoy enfrentan los gobiernos y la industria consiste en alcanzar un equilibrio entre, por un lado, importantes consideraciones relativas a la política económica y energética y, por el otro, la salud pública y el daño ambiental derivado de las distintas fuentes de suministro de energía.

En América del Norte, la generación de electricidad se basa en un modelo conocido, que se reproduce en todo el mundo. Grandes centrales eléctricas, a menudo ubicadas en localidades rurales, ponen en marcha generadores para alimentar una red expansiva de líneas de transmisión de alto voltaje. Estos generadores se sincronizan cuidadosamente, todos giran al unísono y en general funcionan a base de carbón, gas, petróleo o fisión en energía nuclear, o bien, por medio del agua de presas.

Las tecnologías usadas para abastecer la red varían de un lugar a otro de América del Norte dependiendo de múltiples factores, entre ellos, el costo y la disponibilidad de los

combustibles, la disponibilidad de recursos renovables, los subsidios gubernamentales e impuestos, así como las reglas y los requisitos de los mercados de electricidad y las operaciones de las centrales eléctricas.

Como estos factores varían según la región y el país, las tecnologías y los combustibles usados para generar electricidad varían de acuerdo con las circunstancias locales. Esto se puede ver a escala internacional en la Figura 1.1, que ilustra la combinación de combustibles para generación en Canadá, Estados Unidos y México. La Figura muestra que Estados Unidos genera la mitad de su electricidad a partir de carbón, mientras que México sólo obtiene alrededor del 8% de su electricidad de este combustible y genera una parte mucho mayor a partir del petróleo.

Toda tecnología usada para generar electricidad tiene sus impactos ambientales asociados. Por ejemplo, las centrales carboeléctricas requieren la extracción, transporte y almacenamiento de cantidades masivas de carbón. Estas centrales liberan SO_2 , NO_x , mercurio y otros contaminantes a la atmósfera cuando se quema el carbón. Las cenizas de fondo, las cenizas flotantes y otros residuos sólidos se acumulan en la central, lo que requiere su manejo y desecho.

Junto con las centrales nucleoelectricas e hidroelectricas, las centrales que funcionan a base de combustibles fósiles generan la mayor parte de la electricidad en América del Norte. Los principales contaminantes primarios de preocupación producidos por las centrales eléctricas que usan combustibles fósiles incluyen SO_2 , NO_x y mercurio.

Las emisiones de dióxido de azufre (SO_2) de las centrales eléctricas reaccionan con otras sustancias químicas en la atmósfera para formar partículas de sulfato, las cuales contribuyen de manera importante a la mezcla de partículas finas que circulan en el aire que respiramos. Se ha relacionado a las partículas finas con varios problemas serios de salud humana, en particular en niños, adultos mayores e individuos que padecen enfermedades cardiovasculares o pulmonares (por ejemplo, asma). Estos efectos en la salud incluyen muerte prematura, aumento en los síntomas y padecimientos respiratorios, disminución de la función pulmonar, alteraciones en el tejido y la estructura pulmonares, y cambios en los mecanismos de defensa del tracto pulmonar.

Las emisiones de SO_2 también contribuyen de manera importante a la deposición ácida, conocida comúnmente como “lluvia ácida”, que puede ocasionar daños a peces y otras formas de vida acuática, bosques, cosechas, edificios, y monumentos. Las partículas finas que se forman a partir de las emisiones de SO_2 también contribuyen de manera significativa a la escasa visibilidad en los paisajes de América del Norte porque las partículas dispersan eficazmente la luz natural, con lo que se nubla el panorama. Tanto el carbón como el petróleo contienen concentraciones diversas de Azufre, lo que puede dar como resultado que las centrales eléctricas produzcan SO_2 cuando queman estos combustibles. El gas natural es una fuente relativamente menor de SO_2 durante la combustión. El porcentaje de emisiones de SO_2 procedentes de centrales eléctricas dentro del total nacional no es trivial. Las centrales eléctricas de Canadá, Estados Unidos y México contribuyen con 20%, 69% y 55% de sus respectivas emisiones nacionales de SO_2 .

Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) contribuyen a la formación de smog (ozono troposférico), lo que ocasiona problemas respiratorios en humanos y daños a las cosechas. Como el SO_2 , los NO_x contribuyen a la formación de partículas finas (en particular en épocas de frío) y lluvia ácida. La deposición atmosférica de Nitrógeno derivado de los NO_x y otros compuestos que contienen Nitrógeno contribuyen a la eutroficación de vías fluviales y estuarios costeros. La eutroficación es el resultado de un aumento en la acumulación de nutrientes en un cuerpo de agua. Esto produce la proliferación de algas, lo que puede reducir o eliminar el oxígeno disponible para otras plantas y animales acuáticos.

Las emisiones de NO_x se forman como un subproducto de la quema de combustibles a altas temperaturas y se producen durante la quema de todos los combustibles fósiles. Las centrales eléctricas de Canadá, Estados Unidos y México contribuyen con 11%, 22% y 27% de sus respectivas emisiones nacionales de NO_x . Los vehículos automotores y otras fuentes de combustión también son responsables en un grado importante de las emisiones de NO_x , en particular en áreas pobladas.

Un porcentaje reducido de plantas genera gran parte de las emisiones de dióxido de Azufre, óxidos de Nitrógeno, mercurio y dióxido de carbono en América del Norte. Se sabe que estas emisiones contribuyen a la lluvia Ácida, el smog y el cambio climático, así como a la presencia de mercurio tóxico en peces, que acaba consumido por el hombre.

Las centrales eléctricas que queman carbón representan por mucho la principal fuente de contaminación producida por la generación de energía eléctrica en América del Norte. Si bien, la combustión de carbón da cuenta de sólo 44% de electricidad en la región, es responsable de la mayor parte de las emisiones de mercurio, de 86% del total de emisiones de dióxido de Azufre y de 90% de los Óxidos de Nitrógeno. Por ejemplo, en el caso de Estados Unidos, que obtiene del carbón casi la mitad de su electricidad, las carboeléctricas emiten en conjunto arriba de 85% de las emisiones de dióxido de Azufre (SO₂), óxidos de Nitrógeno (NO_x) y dióxido de carbono (CO₂), generadas por la industria eléctrica nacional.

En Canadá, donde el carbón genera únicamente cerca de 20% de la energía eléctrica nacional, las plantas de carbón producen en conjunto más de 80% de la contaminación por SO₂ y NO_x del sector eléctrico. En México, las únicas tres centrales carboeléctricas, responsables de cerca de 10% de la producción nacional, emiten casi 5% de las emisiones de NO_x del sector. Las carboeléctricas constituyen la principal fuente de emisiones tóxicas generadas por el sector eléctrico en América del Norte.

Las principales fuentes de contaminación del aire se agrupan por lo general en los estados centrales y del noreste de Estados Unidos, junto con algunas plantas importantes de petróleo y carbón en México.

Un número relativamente grande de centrales eléctricas está o planea implementar equipo moderno en el control de la contaminación. Para mitigar algunos de estos contaminantes, existe, por ejemplo, un enorme potencial para emplear tecnología que permita reducciones adicionales en las emisiones de dióxido de Azufre, vinculadas con partículas finas, y de Óxidos de Nitrógeno, asociados con el smog.

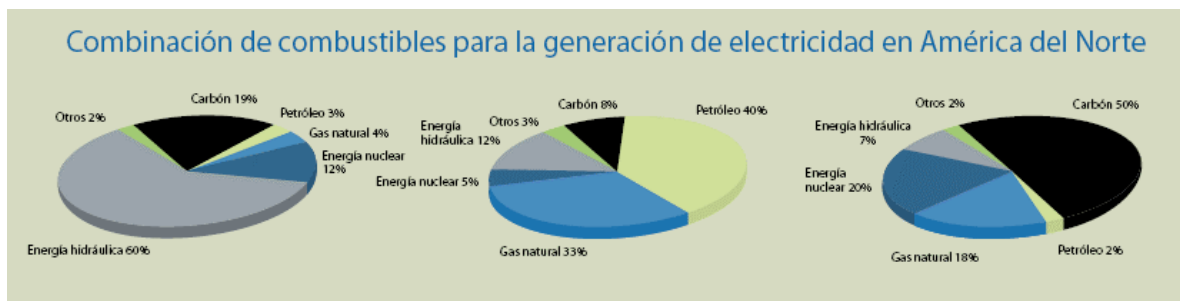


Figura 1-1. Generación de electricidad en América del Norte

En la Figura 1-3 se presenta la distribución geográfica de las emisiones de NO_x de centrales eléctricas en América del Norte. De nuevo, la mayor concentración de emisiones va de la parte central al este de Estados Unidos, lo que coincide con el mayor número de carboeléctricas. Las centrales del oeste de Estados Unidos están ahora más marcadas como emisores de NO_x de lo que estaban como fuentes de SO_2 (Figura 1-2).

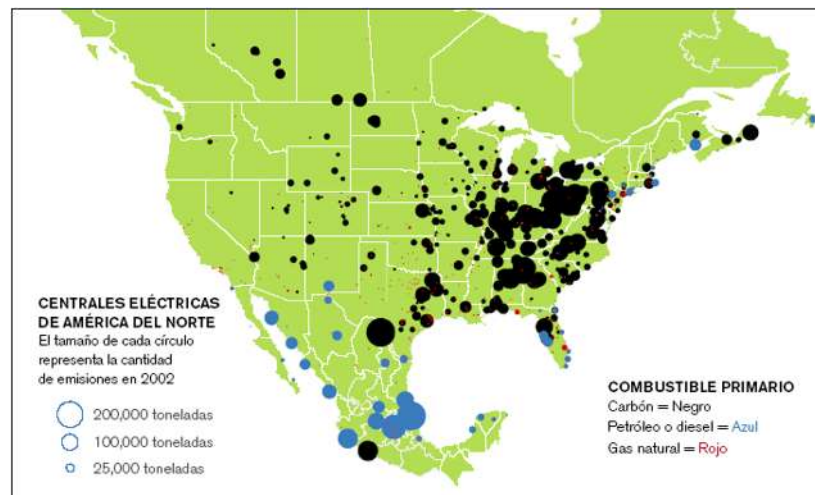


Figura 1-2. Distribución geográfica de las emisiones de SO_2 de centrales eléctricas.

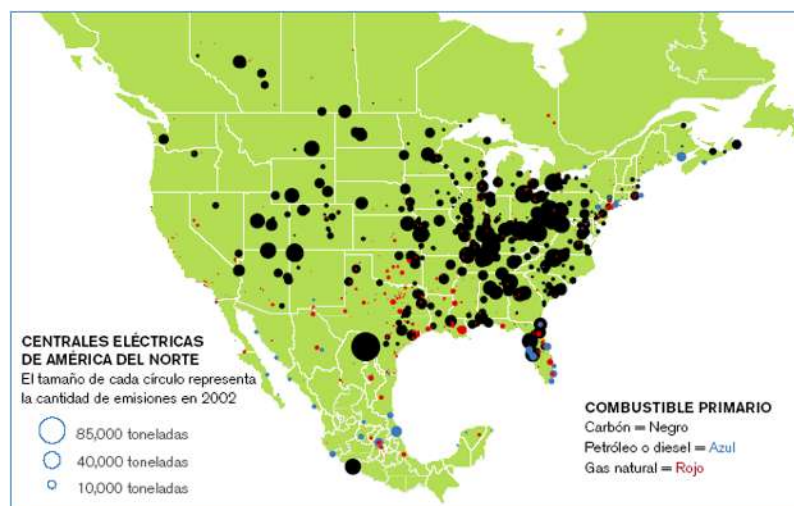


Figura 1-3. Distribución geográfica por centrales de las emisiones de NO_x .

La quema de combustibles fósiles a altas temperaturas en presencia de Nitrógeno y oxígeno en la atmósfera produce Óxido nítrico (NO), que rápidamente se convierte a dióxido de

nitrógeno (NO_2) en la atmósfera. En conjunto, estos dos contaminantes se conocen como NO_x . Debido a las grandes cantidades de combustible que queman las plantas a base de combustibles fósiles, son fuentes importantes de NO_x en América del Norte. Algunos de los factores que influyen en la cantidad de NO_x producida por las centrales eléctricas incluyen la cantidad de Nitrógeno en el combustible, la cantidad de aire excedente, la temperatura de la combustión y el nivel de control de NO_x posterior a la combustión.

1.2 PRECALENTADORES DE AIRE

Para los procesos de calentamiento industriales combustible-encendido, una de las formas más potentes para mejorar la eficiencia y la productividad es precalentar el aire de combustión que va a los quemadores. La fuente de esta energía de calor es el flujo de gas de descarga que deja el proceso a elevadas temperaturas. Un intercambiador de calor situado en la corriente de la chimenea o ducto de trabajo, puede extraer una porción grande de energía térmica de los gases de combustión y lo transfiere al aire de la combustión entrante. Reciclado calor de esta manera reducirá la cantidad de combustible comprado necesario para el horno.

Muchos procesos producen gases de descarga sucios o corrosivos que tapan o atacan los intercambiadores de calor. Algunos intercambiadores son más resistentes a estas condiciones que otros. Al discutirlo con los vendedores potenciales, es seguro tener un análisis detallado de los materiales problemáticos en el flujo de gas de descarga.

Los Precalentadores de aire (APH por sus siglas en inglés) son componentes importantes en las centrales de potencia modernas que queman combustible fósil. Por precalentar el aire de la combustión con los gases de la combustión calientes saliendo de la caldera, un aumento considerable en la eficiencia es obtenida. En años recientes, la atención también se ha enfocado en reducir la necesidad de mantenimiento, largos periodos de operación entre reparaciones principales, y la necesidad de operación en conexión con equipo de limpieza de gases de combustión tal como SCR (Reducción Catalítica Selectiva) en plantas de alto polvo. El tipo de precalentador de aire que domina totalmente el mercado es el tipo regenerativo, por encima de todo porque es sumamente eficaz con el vínculo de los requisitos de espacios reducidos y precio favorable.

El combustible ahorrado para diferentes temperaturas de proceso puede encontrarse en la tabla 1.1 abajo y puede ser usada para estimar reducciones en los costos de energía.

Tabla 1-1. Porcentaje de combustible ahorrado por el uso de aire precalentado para la combustión.						
Temperatura de Salida del horno, °C	Temperatura del Aire Precalentado, °C					
	315.6	426.7	537.8	648.9	760	871.1
537.8	13	18	-	-	-	-
648.9	14	19	23	-	-	-
760	15	20	24	28	-	-
871.1	17	22	26	30	34	-
982.2	18	24	28	33	37	40
1093.3	20	26	31	35	39	43
1204.4	23	29	34	39	43	47
1315.6	26	32	38	43	47	51

Hay dos tipos de precalentadores de aire: recuperadores y regenerativos. Los recuperadores, son los intercambiadores de calor de gas-a-gas puestos en la chimenea del horno. La transferencia de calor se da de los tubos internos o placas de la salida de los gases de descarga hacia al aire de la combustión entrante mientras mantiene los dos flujos sin mezclar. Los recuperadores están disponibles en una variedad amplia de estilos, flujo, capacidades, y rangos de temperatura. Los regenerativos incluyen dos o mas secciones separadas de almacenamiento de calor. Los gases de combustión y el aire de combustión se turnan fluyendo a través de cada regenerador, alternadamente calentando el medio del almacenamiento y entonces separando el calor de este (ver Figura 1-4).

El precalentador de aire Ljungström® es más ampliamente usado que cualquier otro tipo de intercambiador de calor para servicio comparable. El rendimiento probado y fiabilidad, eficaz control de fugaz, y su adaptabilidad a la mayoría de cualquier proceso de combustible-quemado, son las bases para que el precalentador de aire Ljungström® sea el aceptado como estándar mundialmente.

Son diseñados y construidos para operar sobre períodos extendidos con durable, servicio ininterrumpido. La simplicidad de diseño también lo hace fácil y barato de mantener mientras está en operación y paros programados. Se dispone de un amplio rango de tamaños, arreglos, y materiales, los precalentadores de aire Ljungström® son adaptados a las necesidades para encontrar requerimientos específicos y condiciones de operación de una variedad de aplicaciones.

El componente básico del precalentador de aire Ljungström® es un cilindro continuamente girando, llamado rotor, que es empacado con miles de pies cuadrados de hojas formadas especialmente de superficie de transferencia de calor. Cuando el rotor gira, el calor desechado es absorbido del gas caliente de descarga pasando a través de la mitad de la estructura. Este calor acumulado es descargado hacia el aire entrante como las superficies de paso a través de la otra mitad del la estructura son las mismas. El ciclo de transferencia de calor es continuo como las superficies son alternadamente expuestas al gas de salida y corrientes de aire entrantes.

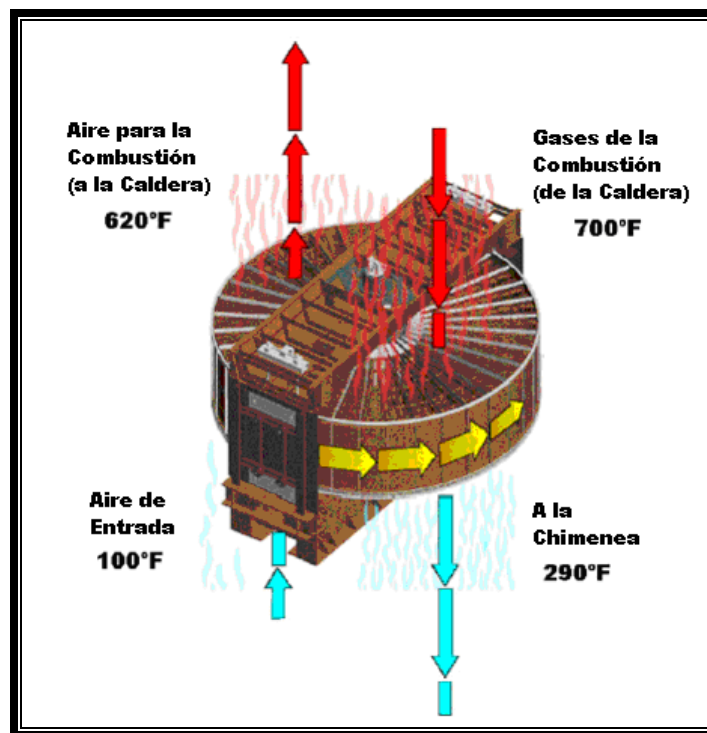


Figura 1-4. Esquema de un Precalentador de aire regenerativo.

Para generadores de potencia de combustible-quemado fósil y procesos industriales, la recuperación, de energía de calor desechada ha demostrado ser una de las formas más eficaces para conservar combustible y con bajos costos de operación. El combustible ahorrado con el precalentador de Aire Ljungström® son aproximadamente 1-1½% para cada aumento en la temperatura del aire de la combustión de 40 °F a 50 °F, dependiendo de la aplicación. El precalentador de aire Ljungström® no sólo proporciona la mas alta eficiencia de ahorro de combustible que está disponible, su diseño simplificado e integral de operación asegura un servicio continuo confiable a lo largo de la vida de la planta.

La energía de calor se captura y se transfiere al aire entrante para la combustión antes de que se pierda en la chimenea. El resultado, es un sustancial ahorro en combustible que sería por otra parte requerido poner para traer el aire a la temperatura de pre-combustión.

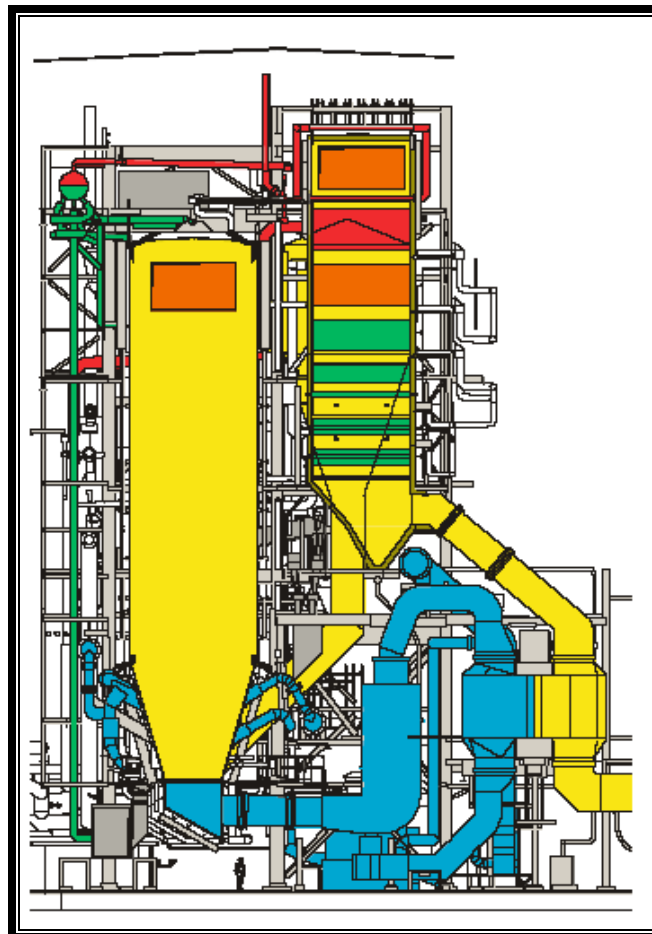


Figura 1-5. Vista seccional de un generador de vapor de una planta típica.

En la Figura 1-5 se muestra una vista seccional de un generador de vapor en una planta de potencia típica. Muestra la trayectoria del aire en color azul y las corrientes de gas de color amarillo a través del precalentador de Aire de Ljungström®.

Calentadores verticales

Éstos son los precalentadores de aire más comunes, con el rotor montado en un eje vertical. Hay una extensa variedad por convención que depende en la dirección del flujo del gas. Un precalentador de aire Ljungström® donde el gas fluye desde el fondo a la cima es llamado vertical (V). Uno donde el gas fluye de la cima al fondo se llama “vertical invertido” (VI). Los arreglos verticales Invertidos es el tipo más común de precalentadores de aire Ljungström® porque la gravedad ayuda a limpiar cualquier ceniza o partícula del rotor.

Calentadores horizontales

Estos precalentadores de aire son menos comunes y tiene un eje horizontal (ver Figura 1-6).

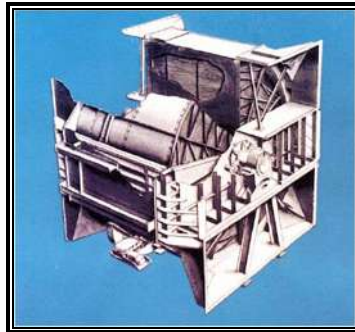


Figura 1-6. Precalentador de aire regenerativo horizontal.

Bisector

La mayoría de precalentadores de aire Ljungström® proporcionados son en diseño Bi-sector. Estos calentadores tienen dos corrientes básicas, una de gas y una de aire (ver Figura 1-7).

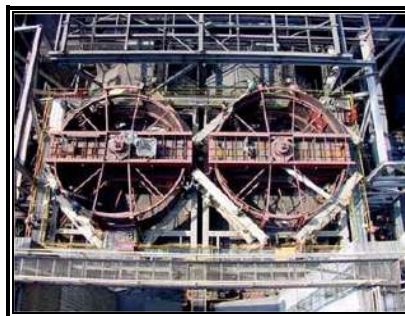


Figura 1-7. Vista seccional de precalentadores de aire Bisector.

Trisector

Diseñado para las aplicaciones de carbón-quemado, el precalentador de aire Tri-sector permite a un solo intercambiador de calor realizar dos funciones: secado de carbón y calentamiento del aire de la combustión.



Figura 1-8. Precalentador de aire Tri-sector.

Dado que sólo un conducto de gas es requerido, la necesidad para el ducto de trabajo, juntas de expansión, y aislamiento es grandemente reducido cuando se compara con un sistema de calentamiento separado. El esquema del equipo es simplificado, menos acero estructural es necesario para instalar el sistema, y menos equipo de limpieza se requiere. El arreglo del conducto de un Tri-sector muestra los flujos de aire y de gas a través de la unidad (ver Figura 1-8 y 1-9). El tamaño y localización del conducto de aire primario puede variar, dependiendo en los requerimientos de flujo y temperatura.

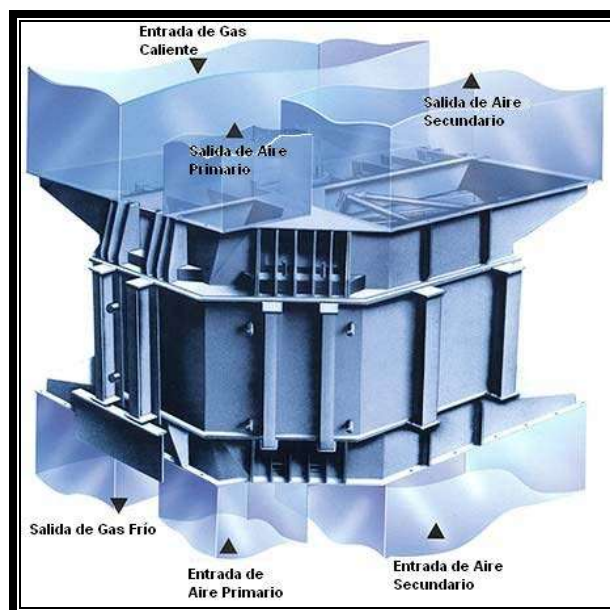


Figura 1-9. Esquema de un precalentador de aire Tri-sector.

El diseño tiene tres sectores - uno para los gases de escape, otro para el aire primario que seca el carbón en el pulverizador, y otro para el aire secundario que va a la caldera para la combustión.

Quadsector

El Quad-sector asume la configuración de un paso más extenso, con cuatro corrientes de flujo a través del rotor (ver Figura 1-10).

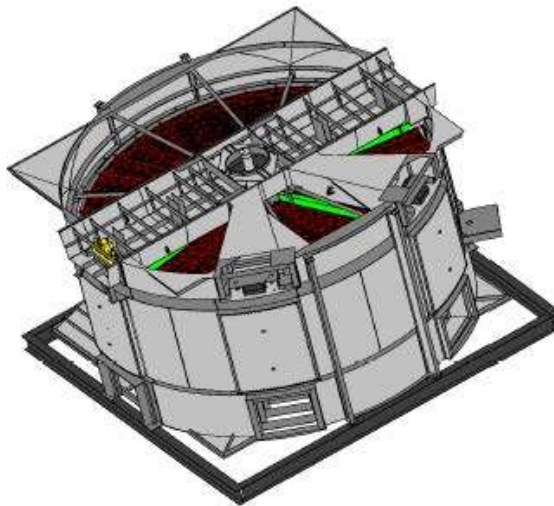


Figura 1-10. Precalentador de aire Quadsector.

El Quad-sector comprende un sector para gas y otro para aire primario como en el Tri-sector, pero hay dos sectores para aire secundario separados. El diseño tiene el sector de aire primario 'flanqueado' en cualquiera de los lados para aire secundario, y esto tiene un beneficio en la fuga total de aire-a-gas de la unidad. Este método de reducción de fugas es ideal para las aplicaciones donde la diferencial de presión entre los lados aire y gas es alta, tal como aplicaciones CFB (Coal-Fired Boilers).

1.3 SUPERFICIE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

La superficie de transferencia de calor del precalentador de aire Ljungström® consiste en placas delgadas de acero perfilado, empacadas en la armadura de las cestas e instalada en el rotor. Durante cada revolución del rotor, el calor es absorbido por la superficie de calefacción que atraviesa la corriente de gas caliente y transferido a la corriente del aire de la combustión.

Típicamente, los materiales usados para la superficie de calefacción son el acero templado en el lado caliente y acero de baja-aleación resistente a la corrosión o esmaltado para el lado frío. En particular si la superficie calorífica esta expuesta a severas condiciones de operación de corrosión, las capas de esmalte especiales extenderá la vida de la superficie calorífica considerablemente.

Las compañías de precalentadores de aire están siempre desarrollando nuevos elementos para el rango completo de combustibles usados en la generación de potencia. Cada configuración que se ha puesto en uso esta basada en la aplicación del único combustible relacionado con las características de ensuciamiento y la configuración en la experiencia en el campo de operación en condiciones similares.

La configuración correcta del elemento, material, espesor, y el control de calidad de fabricación rígido son integrales para la caída térmica y de presión en el funcionamiento de la unidad, así como buena sea la limpieza del precalentador de aire Ljungström®. Lo siguiente es una descripción corta de los tipos de elementos existentes que se pueden encontrar en precalentadores de aire Ljungström®, y una breve explicación de sus características.

La Serie DNF®

Limpieza superior, a través de sus propiedades de canales cerrados, ya que poseen significativamente más alta transferencia de calor que NF6 y funcionamiento superior al del DU, hace este la solución óptima del lado frío para casi toda aplicación. Disponible con cobertura de esmalte de porcelana y en medidas de 22, 20 y 18.



Figura 2-11. Perfil DNF.

DU2.78

Desarrollado por APC en los años de 1960 como un reemplazo para el perfil original DU2.5, DU2.78 fue adoptado como estándar industrial para elemento calorífico de extremo-frío a mitad de los 1980. A mitad de los 1990, la característica de “Flujo Inclinado” del DU fue descubierta, aclarando sus tendencias de ensuciamiento y características de pobres sopladados de hollín. Ahora reemplazado por la serie de perfiles DN7.



Figura 1-15. Perfil DU2.78.

La Serie DN7™ (también llamado DUN™)

La serie DN7™ de perfiles de elemento ofrece ensuciamiento reducido, limpieza reforzada y funcionamiento superior comparado al DU2.78. La serie de perfil DN7™ avanzado proporciona un funcionamiento comparable a FNC® con gran limpieza reforzada, y funcionamiento comparable a la CU con caída de presión muy reducida. Disponible en medidas 20, 22 y 24 pulgadas.



Figura 1-12. Perfil DN7.

La Serie DL7™

La serie DL7 de perfiles de elemento ofrece capacidad de limpieza reforzada y funcionamiento superior para todas las aplicaciones de carbones del oeste. La única

combinación de atributos dimensionales y diseño de empacado. Disponible en medidas de 20, 22 y 24 pulgadas.



Figura 1-13. Perfil DL7.

FNC

Alto funcionamiento térmico y baja caída de presión comparado con el DU2.78. Principalmente usado como una configuración de elemento de extremo caliente en aplicaciones de bajo ensuciamiento tales como para las unidades de quemado de gas. El modelo FNC a sido ampliamente reemplazado por las series de perfil DN7™.



Figura 1-14. Perfil FNC.

NF6

Ahora reemplazado por el DNF®, durante muchos años el NF6 fue el elemento estándar del extremo frío usado en virtualmente todas las instalaciones del precalentador. Es sumamente limpiable debido a su característica de canal cerrado, pero tiene las propiedades de transferencia de calor muy bajas.



Figura 1-16. Perfil NF6.

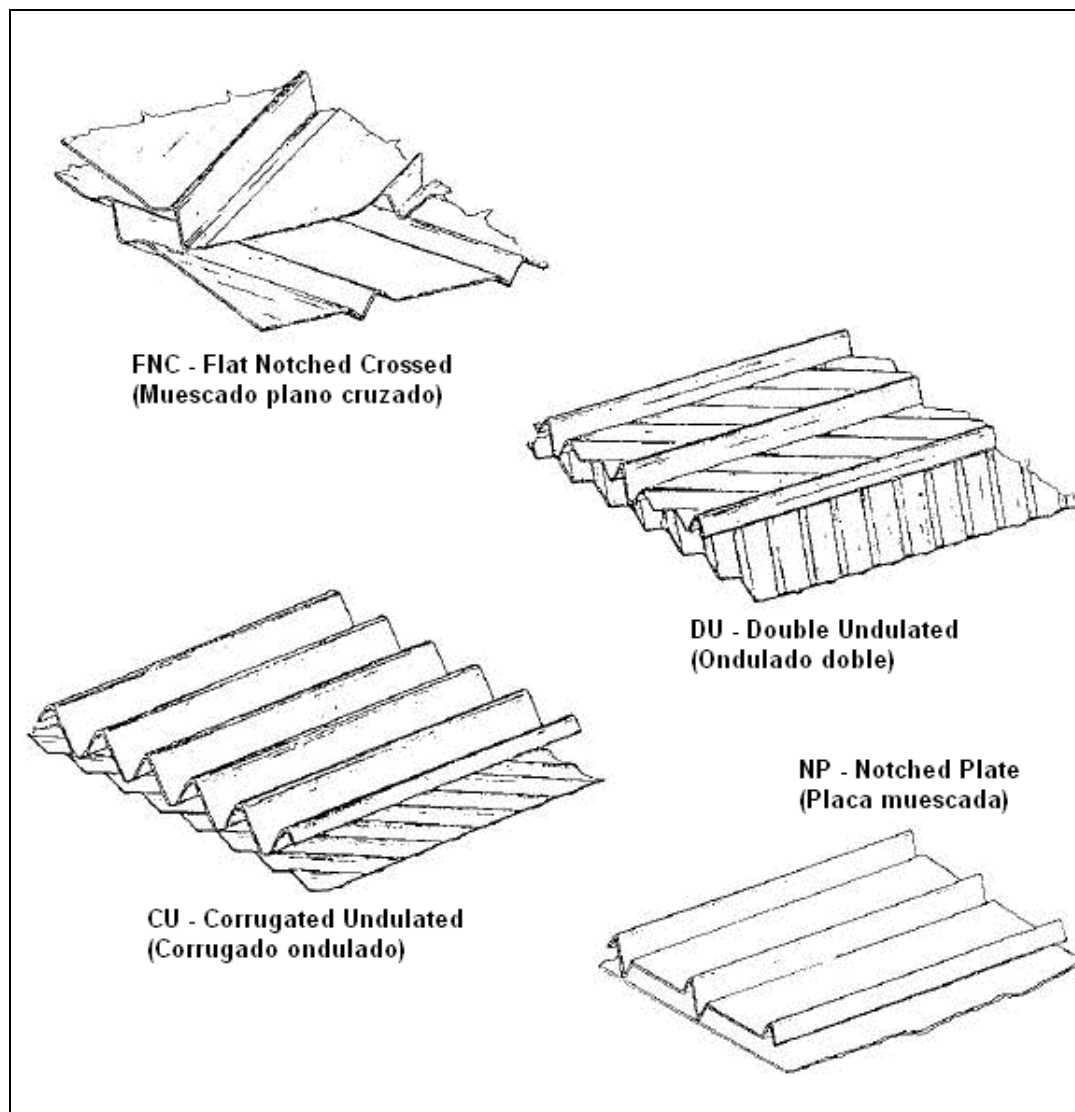


Figura 1-17. Perfiles de los elementos de transferencia de calor de las plantas que tiene algunos años en operación.

Dispositivo de limpieza

Para asegurar la disponibilidad del precalentador de aire y evitar el ensuciamiento descontrolado de la superficie calorífica, los precalentadores de aire son equipados con un dispositivo de limpieza normal. Los sopladores de hollín especiales instalados en la entrada del gas y/o el lado de la salida permiten soplar el hollín con vapor durante la operación de la caldera. Para asegurar la eficacia del dispositivo de limpieza, se utiliza aire o vapor sobrecalentado para el soplado del hollín. Los requisitos son arriba de 320 °C y 8 bar en las toberas del soplador de hollín. Dependiendo de las condiciones de operación y el tamaño del precalentador de aire, diferentes diseños de sopladores de hollín están disponibles. Para precalentadores de aire de pequeño-tamaño se usan normalmente sopladores de hollín del tipo giratorio. Los precalentadores de aire grandes, son equipados con un soplador de hollín del tipo retráctil con tobera inyectora en el lado caliente y multi-boquillas en el lado frío.

Los sopladores de hollín retráctiles se diseñan para operar con vapor o aire durante la operación normal de la caldera pero también permite el lavado del precalentador de aire con agua a baja presión durante un paro de la unidad. Para remover depósitos duros e insolubles, toberas adicionales para un lavado de agua a presión alta fuera de línea (arriba de 400 bar) puede ser instalado en las lanzas retráctiles.

CAPITULO II

SISTEMAS DE CONTROL DE NO_x

La emisión de gases de escape y la contaminación relacionada del aire ha ganado mucha atención dentro de los últimos años y será aun más alta su prioridad en el futuro. Los productos no deseados del proceso de la combustión son los químicos, CO, NO, NO₂, N₂O y otros.

Monóxido de Carbono (CO) es un producto de combustión incompleta, es un gas descolorido, insípido, inoloro que produce una deficiencia de oxígeno en los tejidos cuando se inhala. Esto es debido al hecho que la hemoglobina, el pigmento, requerido para el transporte de oxígeno en la sangre, no es selectivo en los tipos de gas con que combinará.

El dióxido de nitrógeno (NO₂) se forma directamente en los procesos de la combustión o resultados de la reacción del NO con oxígeno. Toma parte en los procesos como el efecto del invernadero (proceso propuesto de calentamiento global) y el humo fotoquímico. Otro efecto de NO₂ en el ambiente es la formación de lluvia ácida, qué ocurre en la combinación de NO₂ con otros químicos como O₃.

El Óxido nitroso (N₂O), por otro lado, es un gas que tiene un impacto en el proceso del calentamiento global. Las principales fuentes de N₂O son naturales como los océanos y bosques, pero el reciente aumento nombrado puede culparse en parte a las reacciones de la combustión. N₂O también es conocido como una droga.

Como resultado los NO_x (NO + NO₂ = NO_x) juegan un papel importante en la ciencia e industria hoy. Porque más procesos de combustión usan el aire como el oxidante, el nitrógeno siempre está presente. Debido a las temperaturas altas de las llamas, el NO_x es uno de los resultados no deseados, uno de los gases de contaminación mayormente producido por la combustión interior y procesos que involucran las reacciones exotermicas con el aire.

Se han identificado tres procesos para la formación de NO_x: “NO_x combustible,” “NO_x inducido,” y “NO_x térmico.”

- a.) “NO_x Combustible” se forma como resultado del volumen de combustible. Muchos combustibles fósiles consisten en varios químicos que también pueden contener el Nitrógeno. Una vez este combustible se quema, el Nitrógeno en el combustible reacciona para formar NO_x.
- b.) “NO_x Inducido” se forma directamente al frente de la llama. Cuando se quema el combustible en maquinas de combustión interna.
- c.) “NO_x Térmico” es un resultado de temperaturas altas en la zona de no-reacción. Como la formación de NO_x es un la función exponencial de temperatura, la temperatura local juega un papel importante en la producción de NO_x.

Durante o después de una reacción de combustión, el Nitrógeno está presente en todas las partes de la cámara de combustión. Como se incrementa la temperatura, este Nitrógeno reacciona con el aire en exceso para formar NO.

El “NO_x térmico” contribuye con en una porción aproximada del 10% de la formación total de NO_x. El “NO_x Combustible”, es el que contribuye con la porción más grande de la formación total de NO_x cuando se quema carbón . De los hechos arriba expresado, una necesidad fuerte existe para la medida, control y regulación de NO_x.

La emisión de óxidos de nitrógeno a la atmósfera produce una variedad de problemas en la salud de la población como así también efectos ambientales negativos sobre el planeta. La exposición directa a tales óxidos en concentraciones superiores a 3 ppm aumenta las posibilidades de enfermedades pulmonares en niños y agrava los problemas de enfermos cardíacos. Además de su toxicidad, reacciona con los hidrocarburos sin quemar para formar ozono, causante principal del smog fotoquímico, el que origina entre otros problemas de salud, irritación de la vista, tos, dolores de cabeza, problemas respiratorios. Además causa daño en la forestación y afecta seriamente al crecimiento de ciertas variedades de cultivos y frutales; junto con los óxidos de Azufre son los principales responsables de la lluvia ácida.

Anualmente más de 30 millones de toneladas de NO_x son venteados a la atmósfera, siendo generados principalmente en los procesos de combustión en fuentes móviles (automóviles, camiones, transporte público) y fuentes fijas (centrales de potencia, hornos incineradores). Hay también una contribución de otras industrias químicas (producción de ácido nítrico, urea, etc.).

Varias posibilidades diferentes están disponibles para remover los NO_x de la corriente de la descarga como un tratamiento de post-combustión. Diferentes agentes químicos a diferentes temperaturas y a varias condiciones pueden usarse con o sin un catalizador. La cosa que todas estas formas de técnicas de reducción de NO_x tienen en común, es el hecho que el proceso en que el NO_x se formó originalmente no es importante. No importa si la composición de la descarga originada en maquinas de combustión interna o en calderas, técnicamente el mismo sistema de remoción de NO_x trabaja en la misma forma en cada aplicación.

Una gran ventaja puede verse en este aspecto como una técnica que podría aplicarse después de que el plan del dispositivo ya este completado. Para discutir los métodos diferentes, se forman dos categorías principales. Una categoría es "Reducción Catalítica Selectiva" (SCR) y otra es "Reducción No-Catalítica Selectiva" (SNCR) de NO_x .

2.1 ASPECTOS FUNDAMENTALES

Los óxidos de Nitrógeno son formados en los procesos de combustión por dos vías: la oxidación del Nitrógeno del aire a alta temperatura o por la oxidación de compuestos de Nitrógeno contenido en los combustibles.

La contribución de las dos formas de generación de NO_x en los procesos de combustión depende del tipo de quemador, del contenido de Nitrógeno del combustible y de las condiciones de operación. Es aceptado que la formación de NO_x en combustibles sin Nitrógeno ocurre por dos mecanismos. El de Zeldovich o formación térmica que se verifica en condiciones de alimentación pobre (relación combustible/aire menor que la estequiométrica) y el mecanismo Prompt o de formación rápida. En el primer esquema de reacción la formación de NO_x es fuertemente dependiente de la temperatura y sólo se

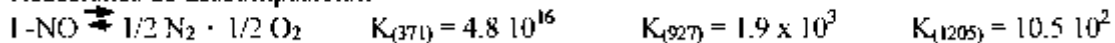
verifica a temperaturas de alrededor de 1500°C o mayores, duplicándose la producción a partir de esta temperatura por cada incremento de 40°C en la temperatura de llama.

El NO_x generado a partir de los compuestos nitrogenados contenidos en los combustibles se denomina en inglés como "Fuel NO_x". El mecanismo para su formación es en cierta forma independiente de la forma en que se encuentra el Nitrógeno en el combustible y es más sensible a la estequiometría y a la dinámica de flujo de la cámara de combustión que a los tratamientos térmicos de la alimentación.

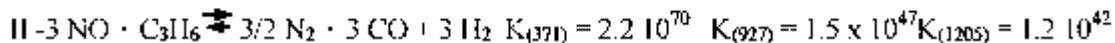
Consideraciones Termodinámicas

A pesar de que cinéticamente la formación de NO_x se da a altas temperaturas, desde el punto de vista termodinámico las reacciones de descomposición de NO_x o de reducción del mismo con diferentes reductores están muy favorecidas en un amplio rango de temperaturas. Para ejemplificar lo antes expuesto se pueden considerar las siguientes reacciones:

Reacciones de descomposición



Reacciones de reducción



Los valores de las constantes de equilibrio K (entre paréntesis temperaturas a que fueron calculados) señalan claramente que a pesar de la exotermicidad de todas las reacciones, no hay limitaciones termodinámicas para la transformación de NO aún a temperaturas de 1200°C.

Consecuentemente, la dificultad para que tales reacciones se verifiquen es puramente cinética.

2.2 TECNOLOGIAS DISPONIBLES

Como se mencionó precedentemente para disminuir la emisión de óxidos de Nitrógeno, se puede aportar soluciones en dos grandes líneas que pueden ser en algunos casos complementarias: a) Prevención en la generación del contaminante, b) Eliminación del contaminante ya generado por el proceso.

Prevención de la generación

Esta consiste en evitar la formación del contaminante, y es la opción que parecería más simple. Sin embargo no siempre es técnicamente posible. Mientras que en fuentes fijas se han propuesto diferentes alternativas, en fuentes móviles el problema resulta más complicado.

Importantes progresos en la disminución de NO_x se han dado en base a mejoras en los procesos de combustión tales como: combustión en lecho fluidizado, mejora en el diseño de quemadores, recirculación de combustibles, entre otras. Algunas de estas soluciones pueden traer problemas secundarios como un aumento de la emisión de N_2O .

Eliminación de NO_x generado

Existen una serie de alternativas tecnológicas comerciales para eliminar óxidos de nitrógeno en la post-combustión, entre las que se pueden destacar las basadas en procesos de adsorción, térmicos y catalíticos. Los procesos térmicos requieren un exceso de metano y altas temperaturas de operación, mientras que los procesos selectivos no catalíticos que se basan en la inyección de NH_3 o urea en la salida del horno tienen los inconvenientes de una baja eficiencia, 25 a 60% de reducción; Este es además función de la temperatura del gas, la eficiencia del mezclado del reactivo y la concentración de reductor entre otros parámetros y el estrecho rango de temperatura (alrededor de 950°C) para obtener el óptimo de rendimiento.

La reducción catalítica selectiva (SCR) con amoníaco, surge como la mejor tecnología disponible en la actualidad para la disminución de los niveles de NO_x en efluentes gaseosos de fuentes fijas a niveles más bajos.

2.3 NUEVAS ALTERNATIVAS

Adición Intermedia de Reductor (IAR)

Este método consiste en la adición de un gas reductor (C_2H_4) en la corriente de $NO + O_2$ luego de que la misma pase por un catalizador de oxidación de NO a NO_2 y previo al ingreso a un segundo lecho catalítico de reducción de NO_x a N_2 .

Catalizadores de 4 vías

Recientemente han anunciado el uso de un sistema catalítico denominado de 4 vías que combina un catalizador de oxidación diesel con un catalizador de reducción selectiva denominado HTC-1, basado en $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Este conjunto permite una razonable conversión de NO_x a N_2 a bajas relaciones C/NO_x y con una adecuada reducción de hidrocarburos sin combustionar, CO y particulados.

Sistemas Híbridos

Esta alternativa se basa en la capacidad de ciertos sistemas (trap), para entrapar (absorber) NO_x cuando el motor opera en condiciones pobres de alimentación y lo libere cuando opere en condiciones estequiométricas o ricas en combustible. Estos sistemas en conjunción con un catalizador de tres vías permitirían la operación de un motor parcialmente en condiciones pobres con un ahorro de combustible entre 5 y 10%.

2.4 SNCR (Selective Non Catalytic Reduction)

La *SNCR*, está siendo utilizada actualmente para el control de emisiones de NO_x en calderas industriales, generadores de vapor de servicio eléctrico, incineradores térmicos y establecimientos de recuperación de energía de residuos sólidos municipales. Su uso en calderas de servicios ha estado limitada generalmente a unidades con salida de menos de 3,100 $MMBtu/h$, pero las aplicaciones a gran escala de *SNCR* han sido probadas exitosamente.

La *SNCR* puede ser aplicada como control único de NO_x o con otras tecnologías, tales como los controles de combustión. El sistema *SNCR* puede diseñarse para operaciones estacionarias o para todo el año. La *SNCR* puede lograr eficiencias de reducción de NO_x de

hasta 75 % en ciertas demostraciones a corto plazo. En aplicaciones típicas de campo, sin embargo, proporciona reducciones de NO_x de 30% a 50%. Se han reportado reducciones de hasta 65% para algunas aplicaciones de campo de *SNCR* en serie con equipo de control de la combustión, tales como quemadores de bajo NO_x (*LNB*). Los sistemas *SNCR* aplicados a unidades grandes de combustión (mayores que 3,000 *MMBtu/hr*), tienen típicamente, eficiencias de reducción de NO_x más bajas (menos de 40%), debido a limitaciones de mezclado.

El arreglo asociado con una instalación *SNCR* es relativamente simple y está fácilmente disponible. Consecuentemente, las aplicaciones *SNCR* tienden a tener costos de capital bajos comparados con las *LNB* y *SCR*. La instalación del equipo *SNCR* requiere de un mínimo de tiempo de paro. Aunque simple en concepto, en la práctica es un reto diseñar un sistema *SNCR* que sea confiable, económico, simple de controlar y que cumpla con otros criterios técnicos, ambientales y regulatorios. La aplicación práctica de la *SNCR* está limitada por el diseño y condiciones de operación de la caldera. Los algoritmos para estimaciones de costos en este sentido, están basados en aplicaciones de *SNCR* reconvertidas de calderas a carbón existentes, de fondo seco, de pared de fuego y extracción tangencial balanceada.

Descripción del Proceso

La *SNCR* está basada en la reducción química de la molécula de NO_x a Nitrógeno molecular (N_2) y vapor de agua (H_2O). Un agente reductor con base en Nitrógeno (reactivo), tal como amoníaco o urea, es inyectado en el gas después de la combustión. El reactivo puede reaccionar con un número de componentes del gas de combustión. Sin embargo, la reacción de reducción de NO_x se favorece sobre otros procesos de reacción química en un rango específico de temperatura y en presencia de oxígeno, por lo tanto, se considera un proceso químico selectivo.

El proceso de *SNCR* ocurre dentro de la unidad de combustión, la cual actúa como la cámara de reacción. La Figura 2.1 muestra un esquema del interior de una caldera con *SNCR*. El reactivo es inyectado en el gas de combustión, a través de boquillas montadas en la pared de la unidad de combustión. Las boquillas de inyección están localizadas generalmente en el área de post-combustión, el área superior del horno y de los pasos convectivos. La inyección causa mezclado del reactivo y el gas de combustión. El calor de la

caldera proporciona la energía para la reacción de reducción. Las moléculas de NO_x son reducidas y el gas de combustión que reaccionó sale entonces de la caldera. En la siguiente sección se proporcionan más detalles del equipo y proceso *SNCR*.

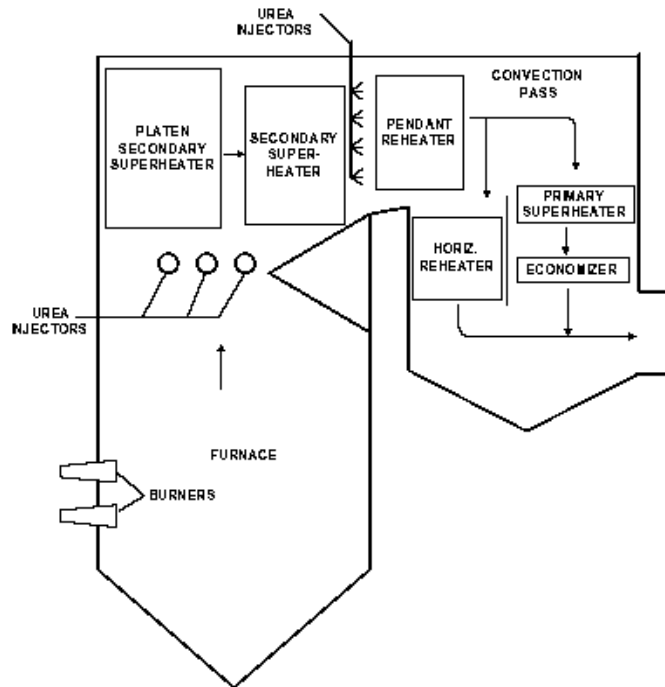


Figura 2-1. Esquema de un Proceso *SNCR*.

Química de la Reducción

La *SNCR* es un proceso químico relativamente simple. El proceso comienza con un reactivo en base a amoníaco, amoníaco (NH_3) o urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), siendo vaporizado, ya sea antes de la inyección por un vaporizador o después de la inyección por el calor de la caldera. Dentro del rango de temperatura apropiado, la urea o el amoníaco en fase gaseosa se descomponen entonces en radicales libres, incluyendo NH_3 y NH_2 . Después de una serie de reacciones, los radicales del amoníaco entran en contacto con el NO_x y lo reducen a N_2 y H_2O . La representación global de estas reacciones está dada a continuación para ambos, la urea y el amoníaco. Nótese que el NO_x está representado como NO , puesto que es la forma predominante de NO_x dentro de la caldera.

El principal subproducto formado durante la *SNCR* ya sea con urea o con amoníaco, es el Óxido nitroso, N_2O . El N_2O es un abatidor del ozono y un gas de efecto invernadero, pero actualmente no está regulado. La reducción en base a urea genera significativamente más

N_2O que los sistemas en base a amoníaco. Hasta el 30% del NO_x puede ser transformado en N_2O . Se dispone de aditivos patentados para el proceso *SNCR* en base a urea, para reducir la formación de N_2O .

Reactivos

Ambos, el amoníaco y la urea, han sido empleados exitosamente como reactivos. El costo del reactivo es una gran porción de los costos anuales de operación de un sistema *SNCR*. El amoníaco es generalmente menos caro que la urea. Sin embargo, la selección de un reactivo se basa no sólo en el costo, sino en las propiedades físicas y en consideraciones de operación.

El amoníaco puede utilizarse ya sea en solución acuosa o en forma anhídrida. El amoníaco anhídrido es un gas a temperatura atmosférica normal. Debe ser transportado y almacenado a presión, lo cual presenta cuestiones de seguridad. El amoníaco en fase acuosa es transportado y almacenado generalmente con concentración de 29.4% de amoníaco en agua. A concentraciones superiores a 28%, el almacenamiento del amoníaco puede requerir de un permiso, por lo tanto, algunas aplicaciones recientes de *SNCR* están utilizando una solución al 19%. Al disminuir la concentración, sin embargo, aumenta el volumen requerido de almacenamiento. El amoníaco es inyectado generalmente como un vapor. Para proporcionar suficiente vapor de amoníaco a los inyectores, se requiere de un vaporizador, aún cuando la solución al 29.4% tiene una presión de vapor sustancial a temperaturas normales del aire. El equipo del sistema de inyección para sistemas de vapor, es más complicado y más caro que el equipo para sistemas acuosos.

La urea, es utilizada generalmente en una solución acuosa al 50%. A esta concentración, la solución de urea debe calentarse y circularse en climas fríos debido a su bajo punto de congelamiento, 17.8°C (64°F). Se dispone de soluciones de urea con concentraciones más altas, las cuales reducen el volumen de almacenamiento pero requieren de un calentamiento extensivo para prevenir congelamiento. La urea es inyectada en la caldera como una solución acuosa y vaporizada por el calor de la caldera. La urea puede también ser transportada en forma de pastillas (*pellets*), las cuales minimizan los requisitos de transporte. Sin embargo, para producir urea en fase acuosa para utilizarse en el sistema *SNCR*, la urea debe ser mezclada con agua en el establecimiento. Este proceso de mezclado es

generalmente prohibitivo en costo, excepto para sitios remotos, grandes establecimientos o establecimientos donde los procesos de mezclado químico ya están siendo realizados.

Los sistemas en base a urea tienen varias ventajas sobre los sistemas en base a amoníaco. La urea es un líquido no tóxico, menos volátil, que puede almacenarse y manejarse con más seguridad que el amoníaco. Las gotas de solución de urea puede penetrar más adentro en el gas de combustión cuando se inyecta en la caldera. Esto mejora el mezclado con el gas de combustión, lo cual es difícil en calderas grandes (pero esto tarda el proceso de reducción debido al tiempo requerido para vaporizar las gotas). Debido a estas ventajas, la urea es más comúnmente utilizada que el amoníaco en aplicaciones de sistemas *SNCR* en calderas grandes.

Hay dos diseños básicos para la aplicación de *SNCR*. El primero, es un sistema en base a amoníaco conocido como *Thermal DeNO_x*®. El segundo sistema, es un proceso en base a urea conocido por el nombre comercial de *NO_x OUT*®.

Las ventajas principales de este tipo de técnica de la reducción de NO_x son los costos bajos, la posible alta tasa de reducción de NO, y flexibilidad relativa de instalar un sistema tal en una facilidad existente. Las desventajas de esta técnica es, en general, el problema de control exacto del proceso debido a la alta dependencia en la composición de la descarga, la posible emisión de productos de los agentes inyectados.

2.5 SCR

La Reducción Catalítica Selectiva, SCR de NO_x consiste principalmente en una superficie especial que se usa para permitir la reducción de NO a N₂ a temperaturas significativamente más bajas que aquéllas necesarias para los procesos de *SNCR*. Esto se logra por los varios tipos de material usados como los óxidos de metal, hierro, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, cobre, níquel, y/o bario. Un material portador es principalmente usado para reemplazar los materiales catalizadores costosos por más baratos y/o más fuertes. Un material portador es a menudo basado en aluminio. También, diferentes formas de catalizadores están disponibles para maximizar el área de la superficie activa, reducir la pérdida de presión, y adaptar a las condiciones diferentes de las aplicaciones actuales.

El *SCR* ha sido aplicado a unidades de combustión de fuentes estacionarias, accionadas por combustibles fósiles, para el control de emisiones desde el principio de los años setenta y se encuentra en uso en la actualidad en Japón, Europa y los Estados Unidos. Se ha aplicado a calderas de servicio público e industriales, calentones de proceso y turbinas de gas de ciclo combinado grandes (≥ 250 millones de unidades termales británicas por hora (MMbtu/hora)). Se ha realizado una aplicación limitada de la *SCR* a otros dispositivos y procesos de combustión tales como las turbinas de gas de ciclo sencillo, los motores de combustión interna reciprocantes estacionarios, las plantas de ácido nítrico y los “*annealing furnaces*” (hornos de recocido) de los molinos de acero.

En los Estados Unidos, el *SCR* ha sido aplicado principalmente a las calderas generadoras de electricidad para servicio público accionadas por carbón y por gas natural en un rango de tamaños desde 250 a 8,000 MMBtu/hora (25 a 800 MegaWatts, MW). El *SCR* puede ser aplicada como el único control de NO_x o con otras tecnologías tales como los controles de combustión. Los sistemas de *SCR* han experimentado relativamente pocos problemas de operación o mantenimiento.

El *SCR* es implementado típicamente en unidades de combustión de fuentes estacionarias que requieren de un nivel más alto de reducción de NO_x del que puede ser alcanzado mediante el *SNCR* o los controles de combustión. Teóricamente, se pueden diseñar sistemas de *SCR* para eficiencias de remoción de NO_x de hasta el 100 %. Los sistemas de *SCR* para calderas que queman carbón, aceite o gas natural con frecuencia se diseñan para lograr objetivos de control por encima del 90 por ciento. Sin embargo, no siempre es práctico mantener esta eficiencia desde el punto de vista del costo. En la práctica, los sistemas de *SCR* operan a eficiencias en el rango del 70 al 90 por ciento.

Descripción del Proceso

Tal como el *SNCR*, el proceso de *SCR* se basa en la reducción química de la molécula de NO_x . La diferencia principal entre el *SNCR* y el *SCR* es que el *SCR* emplea un catalizador basado en metales con sitios activados para incrementar la velocidad de la reacción de reducción. Un agente reductor (reactivo) basado en el nitrógeno tal como el amoníaco es inyectado dentro del gas de post-combustión. El reactivo reacciona selectivamente con el gas de combustión NO_x (óxidos de nitrógeno) dentro de un rango específico de temperatura,

y en la presencia del catalizador y oxígeno para reducir al NO_x en Nitrógeno molecular y vapor de agua.

El uso de un catalizador resulta en dos ventajas primarias de los procesos de *SCR* sobre los de *SNCR*. La ventaja principal es la mayor eficiencia de reducción de NO_x . Sin embargo, la disminución en la temperatura de reacción y el aumento en la eficiencia se encuentra acompañada por un aumento significativo en los costos de capital y de operación. El aumento en el costo es debido principalmente a los grandes volúmenes de catalizador requeridos para la reacción de reducción.

La Figura 2-2 muestra un esquema simplificado de flujo del proceso para la *SCR*. El reactivo es inyectado dentro del gas de combustión corriente abajo de la unidad de combustión y del economizador a través de una rejilla montada en el sistema de conductos. El reactivo se diluye por lo general con aire comprimido o vapor para ayudar a la inyección. El reactivo se mezcla con gas de combustión y ambos componentes entran en una cámara reactiva que contiene al catalizador. A medida que el gas de combustión caliente y el reactivo se difunden a través del catalizador y se ponen en contacto con los sitios catalizadores activados, el NO_x en el gas de combustión se reduce químicamente. El calor del gas de combustión proporciona la energía para la reacción. El Nitrógeno, el vapor de agua, y cualquier otro constituyente a continuación fluyen fuera del reactor de *SCR*. Se proporciona más detalle sobre el proceso y el equipo de *SCR* en las secciones siguientes.

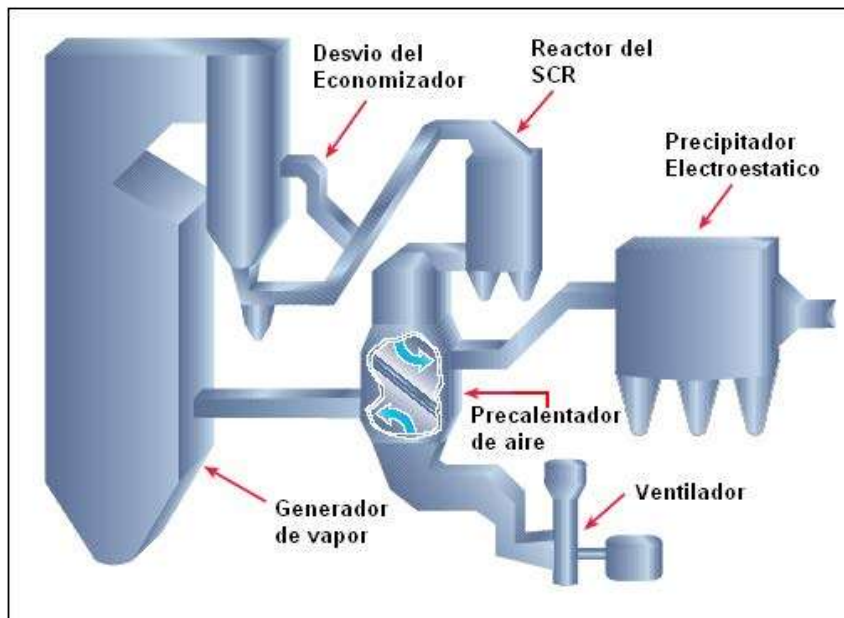
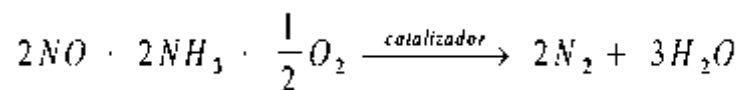


Figura 2-2. Esquema de flujo del proceso SCR.

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

Química de la Reducción. Reactivos y Catalizador.

El agente reductor empleado por la mayoría de los sistemas de SCR es el amoníaco en fase gaseosa puesto que penetra en los poros de catalizador más prontamente que la urea acuosa. El amoníaco, ya sea en forma anhídrica o acuosa, es vaporizado antes de la inyección mediante un vaporizador. Dentro del rango apropiado de temperatura, el amoníaco en fase gaseosa se descompone enseguida en radicales libres. Después de una serie de reacciones, los radicales del amoníaco entran en contacto con el NO_x y lo reducen a N_2 y H_2O . La representación global de estas reacciones se presenta a continuación. Nótese que el NO_x es representado como Óxido de Nitrógeno (NO) puesto que esta es la forma predominante del NO_x dentro de la caldera. La ecuación para la reacción del amoníaco es representada por:



La ecuación indica que se requiere 1 mol de NH_3 para remover un mol de NO_x . El catalizador disminuye la energía de activación requerida para la reacción de reducción e incrementa la velocidad de reacción.

En la Figura 2-3 nos muestra gráficamente la reducción catalítica selectiva. La reacción catalítica, representada por la ecuación anterior, ocurre resultando en la formación de

Nitrógeno y agua, los que son resorbidos enseguida hacia el gas de escape. El sitio en el cual ocurre la reacción es reactivado enseguida mediante la oxidación.

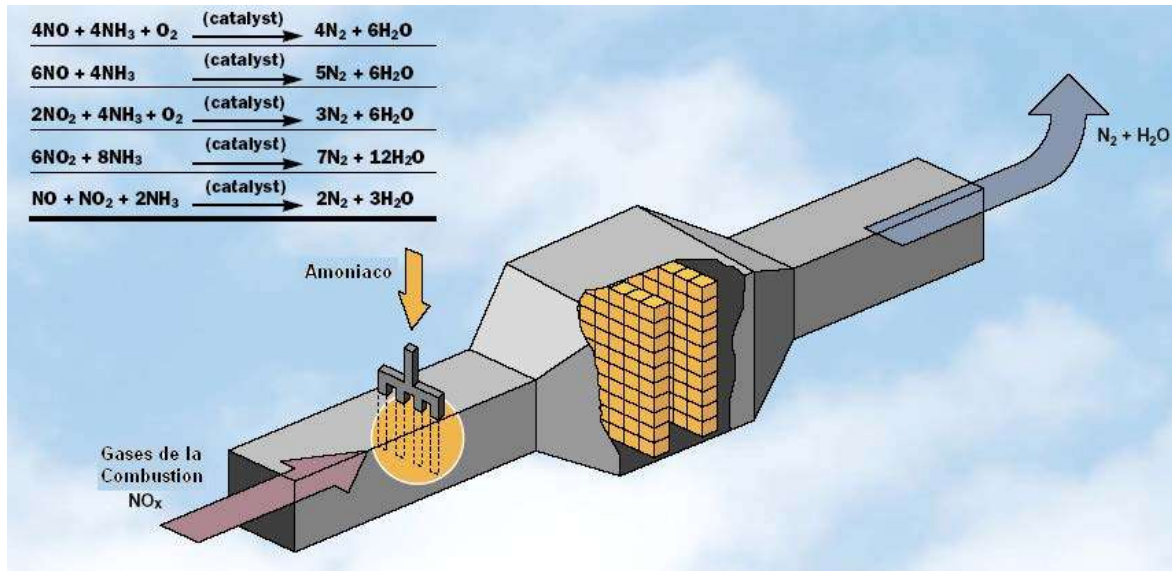


Figura 2.3. Reducción catalítica selectiva proceso y reactor.

La temperatura alta del gas de combustión convierte al amoníaco en radicales libres y proporciona la energía de activación para la reacción. La reacción también requiere de oxígeno en exceso, típicamente del 2 al 4 por ciento, para lograr completarse. La reducción de los NO_x con amoníaco es exotérmica, resultando en la liberación de calor. Sin embargo, debido a que la concentración de NO_x en el gas de combustión a la entrada de la SCR es típicamente de 0.0002 a 0.0001 por ciento por volumen, la cantidad de calor liberada es correspondientemente pequeña.

Catalizador

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

catalizador por lo general son propietarios. Ambos el material y la configuración del catalizador determinan las propiedades del catalizador.

Originalmente, los catalizadores para la *SCR* eran metales preciosos tales como el platino (Pt). Al final de los años setenta, investigadores japoneses usaban metales de base que consistían de vanadio (V), titanio (Ti), y tungsteno (W), lo que reducía significativamente el costo de los catalizadores. En los años ochenta, los óxidos metálicos tales como el óxido de titanio (TiO_2), el óxido de zirconio (ZrO_2), el pentóxido de vanadio (V_2O_5) y el óxido de silicio (SiO_2) se emplearon para ampliar el rango de la temperatura de reacción. Las zeolitas, silicatos de óxido de aluminio cristalinos, también fueron introducidas para las aplicaciones a alta temperatura (675°F a 1000°F); sin embargo, las zeolitas tendieron a ser prohibitivas en su costo.

Las mejorías en las formulaciones de los catalizadores disminuyen las reacciones adicionales no deseadas tales como las conversiones a óxidos de azufre (SO_2 a SO_3) y aumentan la resistencia a los venenos del gas de combustión. Los nuevos diseños de catalizadores también aumentan la actividad catalizadora, la superficie por unidad de volumen y el rango de temperatura para la reacción de reducción. Como consecuencia, hay una disminución correspondiente en los volúmenes de catalizador requeridos y un aumento en la vida de operación del catalizador. Para las aplicaciones en calderas accionadas por carbón, los vendedores de catalizadores para el *SCR* típicamente garantizan al catalizador por una vida de operación que varía entre 10, 000 horas y 30, 000 horas. Las aplicaciones que usan aceite y gas natural tienen una vida de operación más larga, por encima de las 32 000 horas. Además, la experiencia en la operación indica que las velocidades reales de desactivación del catalizador son menores que las especificaciones de diseño.

Las formulaciones de catalizador incluyen aquellas de un componente único, de componentes múltiples o de fase activa con estructura de soporte. La mayoría de las formulaciones de catalizador contienen compuestos o soportes adicionales para proporcionar estabilidad termal y estructural o para aumentar la superficie. Las configuraciones de los catalizadores son por lo general diseños de penca de cerámica y placa plisada metálica (monolito) en un reactor de lecho fijo, que proporcionan una relación alta de superficie a volumen. También se encuentra disponible el catalizador en trozos en lecho fluidizado. Los

trocitos tienen una mayor superficie que las pencas o las placas plisadas pero son más susceptibles a ser obstruidos. Esto limita el uso de los trocitos a los combustibles de combustión limpia tales como el gas natural.

Los elementos catalizadores colocados en un marco forman un módulo catalizador. Los módulos se van juntando en capas múltiples para crear un lecho reactor de un volumen total de catalizador que es requerido. Un módulo típico tiene una superficie de 3.3 pies por 6.6 pies (1 m x 2 m) y 3.3 pies (1 m) de altura. Una grúa acarrea los grandes módulos catalizadores hacia dentro del reactor desde ya sea el interior o el exterior del reactor, dependiendo del diseño del reactor.

El reemplazo del catalizador no es frecuente, por lo general menor de una capa por año para los diseños de lecho fijo. La mayoría de los fabricantes de SCR ofrecen un servicio de desecho. El catalizador es reactivado para nuevo uso o sus componentes son reciclados para otros usos. Si el catalizador no puede ser reciclado o reutilizado, el operador de la instalación debe desechar el catalizador desgastado en un relleno sanitario aprobado. En los Estados Unidos, la mayoría de las formulaciones de catalizador no son consideradas como residuos peligrosos.

Los catalizadores aceleran la velocidad de la reacción de reducción de los NO_x en gran manera, pero algunos catalizadores tienen más propiedades favorables para una aplicación determinada. Los requisitos de rendimiento que impulsan la selección del catalizador incluyen el rango de temperatura de reacción, la velocidad de flujo del gas de combustión, la fuente de combustible, la actividad y selectividad del catalizador y la vida de operación del catalizador. Además, el diseño debe considerar el costo del catalizador, incluyen los costos de desecho puesto que los costos del catalizador pueden resultar en un 20% o más de los costos de capital para un sistema de SCR.

Las ventajas de esta forma de reducción son las bajas temperaturas, el fácil control de la reacción, y el posible pequeño tamaño del catalizador. Las desventajas obvias son el precio alto, los gases agresivos que ponen en peligro el catalizador, y también puede envenenarse por Azufre. Debido a las áreas de la superficie grandes, el espacio real dentro de un catalizador es muy pequeño porque se usan muchos capilares. Por consiguiente los

catalizadores siempre están sujetos a obstruirse con el tiempo por las partículas más grandes.

CAPITULO III

ENSUCIAMIENTO DEL PRECALENTADOR DE AIRE

Básicamente el ensuciamiento del precalentador de aire se le atribuye a la formación de los sulfatos de amonio, y existen tres mecanismos de ensuciamiento.

3.1 MECANISMO DE ENSUCIAMIENTO 1

En este mecanismo la deposición de ABS(Ammonium Bisulfates)/AS (Ammonium Sulfates) en las superficies de transferencia de calor es un problema simultaneo de transferencia de masa y calor, que no esta completamente comprendido. La reacción no es solo una condensación, los compuestos formados no están bien definido, muchas posibles reacciones producto pueden estar presentes. La reacción de NH_3 con SO_3 en la presencia de H_2O comienza en el rango de 570-660°F y el bisulfato de amonio se forma de acuerdo a la siguiente expresión:



Algunos bisulfatos de amonio se condensan en los poros del catalizador, a este fenómeno se le conoce como condensación capilar.

Formación de SO_3 en las corrientes de los gases de escape.

Pequeñas cantidades de SO_3 están presentes en los gases de escape de las calderas. El SO_3 es formado por la reacción de SO_2 con oxígeno atómico (O) en el horno y por la oxidación catalítica de SO_2 con Oxígeno molecular en la región del paso convectivo de la caldera. Hay numerosos parámetros operacionales de la caldera que influyen el grado de formación de SO_3 . Entre estos esta el contenido de Azufre en el combustible, el contenido en la ceniza y su composición, el área de la superficie del paso convectivo, la distribución de temperaturas de la superficie de los tubos y los gases, el nivel de exceso de aire, y la pureza del carbón. Por lo tanto, el mismo carbón quemado en dos diferentes calderas, o en la misma caldera en diferentes condiciones de operación, puede producir sustancialmente diferentes niveles de SO_3 .

Básicamente este mecanismo de ensuciamiento ocurre en los poros del sistema de control de NO_x SCR y se efectua cuando el SO_3 que no ha reaccionado con el H_2SO_4 reacciona con

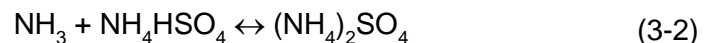
el NH_3 que no ha reaccionado en el catalizador y también con el NH_3 existente en los gases de la combustión.



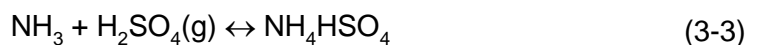
Figura 3-1. Ensuciamiento de un catalizador SCR.

3.2 MECANISMO DE ENSUCIAMIENTO 2

En presencia de exceso de amoníaco, algunos de los bisulfatos de amonio reaccionaran con NH_3 para formar AS:



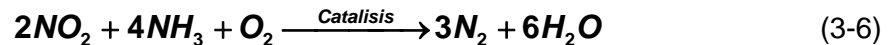
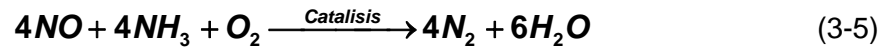
El NH_3 y el SO_3 son adsorbidos en las partículas de ceniza flotante, esto reduce la temperatura de formación, la cantidad de ABS/AS formados, si $\text{NH}_3 < 2$ ppm, los ABS/AS permanecen en un estado seco en la ceniza flotante., el SO_3 es convertido en H_2SO_4 . Entonces el H_2SO_4 y el NH_3 reaccionan a más bajas temperaturas:



Los Óxidos de Nitrógeno generados durante la combustión en una caldera de una planta de potencia, forman una parte importante del total de NO_x emitidos a la atmósfera. Varios métodos para el control y reducción de NO_x se han propuesto y evaluado en plantas. Se ha probado que los procesos de reducción catalítica selectiva (SCR), son más convenientes en aplicaciones industriales. Los NO_x son reducidos de una manera selectiva mediante el uso del NH_3 en presencia de un exceso de Oxígeno sobre varios catalizadores. Desafortunadamente, la misma acción de catálisis que se necesita para la reducción de NO_x promueve una oxidación adicional de SO_2 a SO_3 .

Reducción catalítica Selectiva (SCR) y la Formación de SO₃.

Los procesos de SCR emplean la inyección de cualquiera de los dos, Amoniacó anhidro o acuoso corriente arriba de una cama catalítica de metales nobles activa. En una ventana de temperatura de 600-750°F, él óxido de Nitrógeno (NO) y el dióxido de Nitrógeno (NO₂) reaccionaran preferentemente con Amoniacó (NH₃) y Oxígeno como este entre en contacto con el catalizador para formar Nitrógeno y vapor de agua de acuerdo a las dos siguientes ecuaciones de reducción:



donde la reacción 3-5 es la reacción predominante para la combustión de combustibles fósiles. El rango de eficiencia de remoción de NO_x con SCR va de 80 a 90 %. Una proporción mol de NH₃/NO_x de 1.0 a 1.5 es usada típicamente, aunque la proporción teórica es aproximadamente 0.67. Aunque una porción significativa de exceso de NH₃ se descompone en el reactor del SCR, una pequeña cantidad permanece en la corriente del gas tratado y puede causar problemas en el equipo que esta corriente abajo del catalizador.

Tres mecanismos se proponen para explicar la oxidación de SO₂ a SO₃.

Oxidación de SO₂ en la flama por Oxígeno atómico.



Oxidación de SO₂ por Oxígeno molecular.



Oxidación catalítica vía Oxígeno molecular.



Este último mecanismo, es el resultado de la oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ por el contacto con partículas de ceniza, superficies de metal de transferencia de calor, o contacto con la cama catalítica del SCR.

típicamente los componentes activos de la cama catalítica del SCR son trióxido de Tungsteno (WO_3), dióxido de manganeso (MnO_2), y pentóxido de vanadio (V_2O_5) en una base de dióxido de titanio (TiO_2). El V_2O_5 , es el agente mas activo en la reducción de NO , pero este es el responsable por la oxidación de SO_2 a SO_3 . En las temperaturas de operación del SCR, y también cuando el catalizador comience a degradarse, el V_2O_5 comenzara a descomponerse, y el Oxígeno se disociara, proveyendo una vía para incrementar la conversión de SO_2 a SO_3 . los fabricantes de SCR garantizan un promedio de conversión de menos del 1 % para la mayoría de las aplicaciones de esta tecnología. En la mayoría de las instalaciones, el SO_3 creado adicionalmente por la presencia del sistema SCR no presentará un impacto operacional corriente abajo del proceso. Las altas concentraciones de SO_3 y H_2O aumentan la probabilidad de que se forme ácido sulfúrico, corroyendo tubos y ductos.

Para las calderas equipadas con reactores SCR con control de NO_x , se forman cantidades adicionales de SO_3 en el reactor, la proporción de formación depende de los parámetros tales como el diseño del SCR y la temperatura del reactor. Una vez formado, el SO_3 se combina con el vapor de H_2O para formar el vapor de H_2SO_4 en el lado frío del precalentador de aire. El H_2SO_4 que sale de una caldera típica industrial de quemado de carbón es absorbido o condensado hacia la ceniza flotante, el vapor de H_2SO_4 es sacado de la chimenea, y un depósito líquido atrapado en las cestas del precalentador. El diseño y las condiciones de operación del extremo frío del precalentador de aire gobiernan la fracción de H_2SO_4 que fluye del precalentador de aire con los gases de escape.

Formación del ácido

Ácido Sulfúrico empieza como pequeñas concentraciones de trióxido de Azufre (SO_3) en la caldera. El SO_3 se forma en el horno al paso convectivo de la caldera y en el reactor SCR por la reacción de dióxido de Azufre (SO_2) con oxígeno. La formación de SO_3 en un SCR depende de los parámetros como el diseño del SCR y la temperatura del reactor. Las diferencias más distantes ocurren debido a las diferencias en los parámetros como el nivel de carga y la cantidad de aire en exceso.

El proceso de formación de SO_3 , se completa una vez que los gases de escape alcanzan el precalentador de aire. Entonces el SO_3 deja la caldera para después depositarse en forma de ácido sulfúrico líquido en el precalentador de aire, cuando el vapor de ácido sulfúrico condensado o absorbido por la ceniza voladora, y la niebla son sacados de la chimenea. El precalentador de aire juega un papel importante en los procesos afectados por el SO_3 y el ácido sulfúrico.

En la mayoría de los casos la temperatura del gas es reducida dentro del precalentador de aire de un nivel de entrada de 600 a 700°F a un nivel de salida de aproximadamente 300°F. Durante este proceso, la fase-gas del SO_3 reacciona con la fase-vapor H_2O para formar la fase de vapor H_2SO_4 . Cuando el flujo de gas alcanza el extremo frío del precalentador de aire, casi todo el SO_3 se ha transformado a H_2SO_4 . La condensación de H_2SO_4 y H_2O ocurre subsecuentemente si las temperaturas de metal locales en los pasajes de flujo en el precalentador de aire caen debajo de la temperatura del punto de rocío del ácido.

Algunas unidades son operadas con temperaturas de superficie del metal en el precalentador de aire por debajo del punto de rocío y otras son operadas suficientemente a temperaturas más altas de la chimenea, para que ninguna condensación ácida ocurra. Algunos de los vapores de H_2O y de H_2SO_4 son absorbidos o condensados hacia las superficies de las partículas de ceniza voladora entrando con los gases de escape, en el extremo frío del precalentador de aire y corriente abajo de la salida del precalentador de aire.

Condensación ácida y evaporación

Virtualmente todas las calderas industriales usan precalentadores de aire para transferir la energía, de los gases calientes que deja el economizador al aire que fluye dentro de la caldera. Hay dos tipos de precalentadores de aire, el tipo regenerador rotatorio y el tipo tubular que están en el uso común. Un precalentador de aire regenerador rotatorio esta comprendido de una matriz de metal girando. Con una sección de cestas precalentadoras de aire girando en el conducto que lleva los gases de escape calientes, el calor se transfiere de los gases de escape al material de la cesta de metal. Este calor se transfiere entonces al aire frío de entrada cuando el elemento calentado del cesto del precalentador de aire gira en el conducto del aire. Como una consecuencia, la temperatura del metal de las cestas varía circunferencialmente y con la posición axial. Los cambios en la temperatura del aire de entrada causa la distribución de temperatura del metal para cambiar hacia arriba o hacia

abajo, afectando así que tanto de la superficie de transferencia de calor del precalentador de aire está debajo de la temperatura del punto de rocío del ácido. El vapor ácido se condensará de los gases de escape si la superficie de transferencia de calor es suficiente baja en temperatura.

Cuando el condensado resultante está en contacto con el aire entrante, algo del condensado es evaporado y transportado atrás del horno por el aire de la combustión. La proporción neta de condensación de ácido sulfúrico hacia una sección del cesto del precalentador de aire depende de los parámetros como la concentración de ácido en los gases de escape, la humedad contenida en el aire de entrada, y que tan lejana está la temperatura de metal del cesto debajo del punto de rocío. Algunas calderas industriales usan los intercambiadores de calor tubulares grandes como una alternativa al plan de Ljungstrum. Semejantemente al caso de Ljungstrum, los precalentadores de aire tubulares también producen cantidades variantes de gas de la chimenea H_2SO_4 como las condiciones de operación de la caldera y el cambio de contenido de Azufre del combustible. Algún ácido es absorbido o condensado hacia la corriente de ceniza voladora en el extremo frío del precalentador de aire y en la región simplemente aguas abajo de la salida del precalentador de aire. Las proporciones de adsorción de ácido y condensación varían con los parámetros como la temperatura del gas, la concentración de H_2SO_4 , y las propiedades de la ceniza voladora. Las medidas del laboratorio de cantidades de adsorción de, ácido hacia la ceniza voladora de carbón pulverizado y los cálculos de proporciones de condensación para esas partículas debajo de la temperatura del punto de rocío, muestra que la adsorción de ácido y los procesos de la condensación pueden tener un impacto significativo en las emisiones de fase de gas del ácido.

Deposición de Sulfato de Amonio

Se forma trióxido de Azufre (SO_3), durante la combustión de combustibles que contienen Azufre. Reacciona con el amoníaco en el gas de combustión corriente abajo en la caldera (escabullimiento de amoníaco), para formar bisulfato de amonio y sulfato de amonio. La cantidad formada depende del contenido de Azufre del combustible y de la cantidad de amoníaco que se escabulle. Las sales de amoníaco-Azufre, pueden tapar, ensuciar y corroer el equipo corriente abajo, tales como calentadores, conductos y ventiladores. Dependiendo de la razón de deposición de sal de amoníaco-Azufre en el equipo corriente abajo, puede justificarse la limpieza ácida más frecuente de este equipo. Más lavado ácido genera agua

residual adicional, la cual debe disponerse o tratarse por la planta. Los límites del escabullimiento de amoníaco son generalmente impuestos como parte de los requerimientos de diseño para evitar impactos en el equipo corriente abajo.

También se depositan los sulfatos de amonio en la ceniza flotante que es recolectada por el equipo de remoción de materia particulada. Los sulfatos de amonio son estables hasta que se introducen a un ambiente acuoso con niveles elevados de pH. Bajo estas condiciones, puede liberarse amonio gas hacia la atmósfera. Esto resulta en un problema de olor o, en casos extremos, una preocupación de salud y seguridad. Las plantas que queman carbón alcalino o mezcla de ceniza flotante con material alcalino, pueden tener cenizas flotantes con pH alto. En general, la ceniza flotante, ya sea es dispuesta como residuo o vendida como un subproducto para utilizarse en procesos tales como agregados para concretos. Un contenido de amoníaco en la ceniza flotante mayor a 5 ppm, puede resultar en liberación de gas (*off-gassing*), lo cual puede impactar la venta de la ceniza como un subproducto y el almacenamiento y disposición de la ceniza por confinamiento.

Las calderas industriales utilizan calentadores de aire para transferir energía de los gases de la combustión que están saliendo del economizador hacia el aire que esta fluyendo dentro de la caldera. Los gases de escape entran al calentador de aire en un rango de 660-700°F, y aproximadamente 300-350°F cuando salen. Como los gases de escape pasan a través del calentador de aire, el SO_3 sufre algunos importantes cambios. La fase gas de SO_3 reacciona con la fase vapor de H_2O para formar H_2SO_4 en fase vapor. La magnitud de esta reacción es temperatura-dependiente y la reacción es esencialmente completada cuando los gases de escape han alcanzado el lado frío del calentador de aire. El punto de rocío es una función de las concentraciones de H_2O y de H_2SO_4 en los gases de escape, que generalmente esta en el rango de 250 a 285°F.

3.3 MECANISMO DE ENSUCIAMIENTO 3

Bajo las temperaturas iniciales de formación se generan depósitos. Los bisulfatos de amonio se condensan como la temperatura de los gases de escape cae bajo la temperatura de formación y se forman partículas pegajosas. Esto nos provoca difusión en la superficie de transferencia de calor, disminución en la convección en la superficie de transferencia de

calor, colisión con el pasaje de transferencia de calor rotativo, la permanencia de los bisulfatos de amonio en la corriente de los gases de escape y formar partículas sólidas como la temperatura cae debajo de los 300°F. Una capa negra en la superficie metálica (Una reacción entre el ABS con el metal) y una capa blanca superpuesta encima del metal (ceniza y ABS)

El SO_3 tiene el efecto benéfico de reducir la resistividad de la ceniza voladora, y promueve su colección en el lado frío del precipitador electrostático. Esto es el resultado de la condensación del SO_3 en la superficie de la ceniza voladora, mejorando su habilidad para aceptar y liberar su carga eléctrica. Sin embargo, hay efectos perjudiciales del SO_3 , incluyendo corrosión y ensuciamiento de los intercambiadores de calor, corrosión del ducto de trabajo y formación de lluvia ácida en la pluma de la chimenea. Este mecanismo de ensuciamiento básicamente afecta la parte final del extremo frío del precalentador de aire y los equipos corriente abajo tales como el precipitador electrostático y el ducto de trabajo.

3.4 SISTEMA DE LIMPIEZA DEL PRECALENTADOR DE AIRE

La formación de sales de bisulfato de amonio típicamente se forman en las secciones frías del los precalentadores de aire y son un problema real, en estas áreas es donde las temperaturas estan debajo del punto de rocío del ácido. Una vez que los bisulfatos se forman, hay tres alternativas para limpiar las superficies de transferencia de calor:

- Lavados con agua
- Chorro de gotas
- Limpieza con CO_2

Lavado con agua

Lavado con agua es un sistema que combina grandes volúmenes de agua con una presión y temperatura altas. Básicamente estos lavados se realizan con sopladores de hollín.

Evitando el descontrolado ensuciamiento de la superficie calorífica el soplador de hollín ayuda a aumentar la rentabilidad de la planta de potencia. En la Figura 3-2 se muestran algunos dispositivos para el lavado con agua.



Figura 3-2. Dispositivos para el lavado con agua de un precalentador de aire.

Hay un rango gran de equipo de limpieza específicamente diseñado para los precalentadores Ljungström®, para mejorar la eficiencia de limpieza y asegurar largos períodos de operación entre los paros requeridos para el mantenimiento.

Los sopladores de hollín se diseñan para el funcionamiento automático como una unidad autosuficiente o alternativa que está completamente integrada.

Dependiendo del tipo de combustible y las condiciones en que opera, un aumento gradual en la caída de presión a través del intercambiador de calor ocurrirá, sin tener en cuenta la frecuencia del soplado, y cuando esta caída de presión es demasiado alta los elementos caloríficos deben lavarse.

Chorro de gotas (waterblasting)

El proceso del “waterblasting” suministra el agua como un material abrasivo bajo presión alta. Usando a un lavador de presión ordinaria con presión de agua ajustable a 150 bar, superficies débilmente consolidadas se limpian de los carbonatos sedimentados rápidamente con resultados excelentes. Pueden montarse las diferentes boquillas hacia el lavador de presión. Algunas boquillas pueden abrir su abanico para cubrir un área ancha que produce una acción cortante debil. El ángulo de rocío debe persistirse en 90 grados para evitar que aparezcan ranuras dentro del sedimento. Moviendo la boquilla de un lado a otro encima de una superficie, la matriz se puede alejar.

Otras boquillas tienen los modelos de rocío firmes convenientemente para corte profundo. La limpieza prolongada de las muestras puede producir una desintegración completa del sedimento, para que los restos fósiles pueden extraerse para el estudio sin cualquier

evidencia de abrasión. El corte del lavador de presión pueden variarse ajustando la presión de agua, elevando o bajando la velocidad de la corriente de agua, o cambiando las boquillas, alterando el modelo de rocío de agua emitido.

El diseño del precalentador de aire tradicional (como el mostrado en la Figura 3-3), usa una capa de transferencia de calor poco profunda de canal cerrado en el extremo frío, intentando reprimir la zona de ensuciamiento y facilitar su limpieza. Este es algo eficiente mientras funciona a carga plena, las temperaturas reducidas asociadas con la operación a carga baja permiten a esta zona de ensuciamiento extenderse en los elementos de canal abierto en las capas adyacentes.

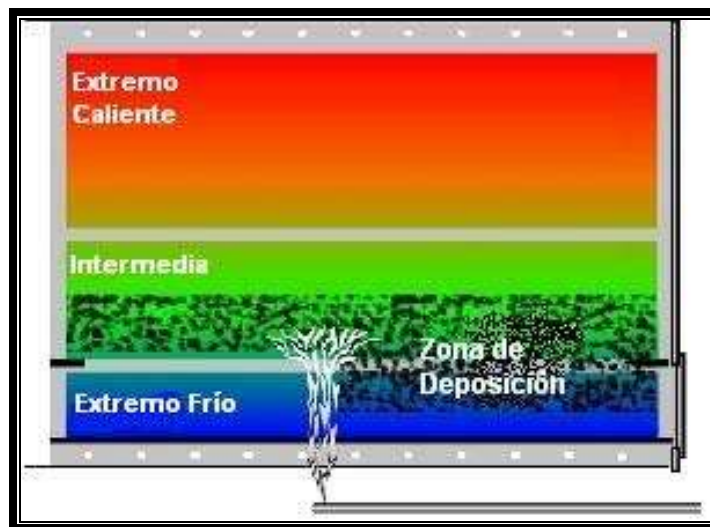


Figura 3-3. Esquema del corte de un APH para ejemplificar la zona de deposición de los bisulfatos de amonio y el alcance de los sopladores de hollín.

Limpieza con CO₂

La limpieza con CO₂ ofrece la ventaja de no requerir como muchos sistemas contenedores para desechos por que este se evapora, entonces solo los bisulfatos de amonio son depositados fuera del precalentador de aire. La desventaja es su efecto atmosférico y su alto costo de operación.

CAPITULO IV

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES DE NH₃ EN LAS TEMPERATURAS DEL PRECALENTADOR DE AIRE.

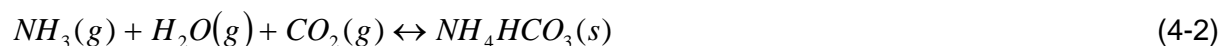
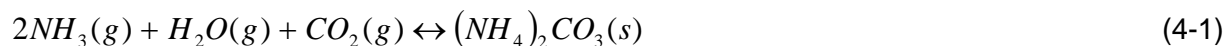
Un análisis termodinámico de las reacciones de NH₃ que pueden ocurrir a las temperaturas del precalentador de aire fue realizado. En este análisis, las temperaturas de formación fueron estimadas para las reacciones de NH₃ con otros constituyentes de los gases de escape. En adición, las concentraciones en equilibrio de NH₃ y SO₃ en los gases de escape fueron estimadas como una función de la temperatura.

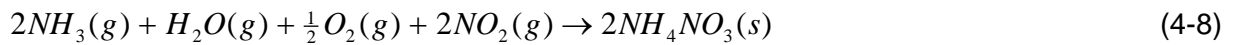
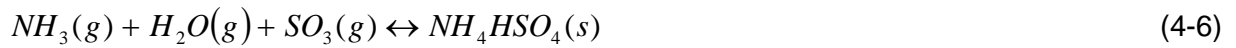
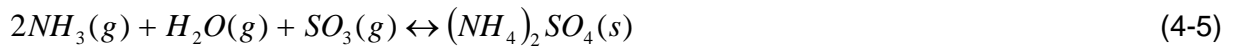
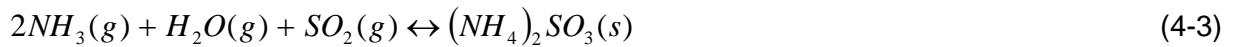
Los objetivos del análisis termodinámico de las reacciones de NH₃ son:

- Identificar que reacciones pueden ocurrir en el precalentador de aire.
- Determinar que condiciones resultarán en la formación de los sulfatos de amonio y, para concentraciones dadas en la entrada de NH₃ y SO₃, que temperaturas inician su formación.
- Identificar el tipo y la cantidad de los depósitos formados (en y debajo de la temperatura inicial de formación).

Este análisis emplea principios termodinámicos para determinar que reacciones químicas pueden ocurrir en el precalentador de aire y para estimar las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. El resultado de los análisis no implica que las reacciones que puedan ocurrir procederán con rapidez o podamos determinar la rapidez en que ocurren. Estos análisis hacen, sin embargo, identificar reacciones que no procederán en ciertas circunstancias.

Cuando el amoníaco está presente en los gases de escape, este puede reaccionar con varios componentes de los gases de escape de acuerdo a las siguientes ecuaciones.





Considerando un gas hipotético de escape con el análisis siguiente (de bajo NO_x):

$O_2 = 3\%$	$CO_2 = 15\%$	$H_2O = 10\%$	$SO_2 = 1000 \text{ ppm}$
$NO = 200 \text{ ppm}$	$SO_3 = 20 \text{ ppm}$	$NO_2 = 10 \text{ ppm}$	$NH_3 = 20 \text{ ppm}$
$HCl = 50 \text{ ppm}$			

Aproximación

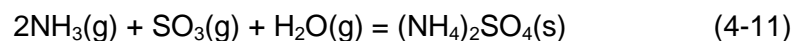
El primer paso conduciendo el análisis termodinámico requirió la identificación de las reacciones de NH_3 que pueden ocurrir con las temperaturas de operación del precalentador de aire. Una vez que las reacciones de interés son identificadas, el análisis más detallado del equilibrio termodinámico puede ser realizado. La Tabla 4-1 presenta las temperaturas de formación para posibles productos de la reacción de NH_3 y otros componentes de los gases de la combustión. Como se muestra, $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4HSO_4 , se pueden formar a temperaturas típicas de operación del precalentador de aire. Para este estudio, NH_4Cl no fue considerado un producto significativo de la reacción. Las razones para esto son que (1) no se han encontrado depósitos de NH_4Cl corriente abajo de sistemas de SCR operando, (2) la temperatura de formación relativamente baja del NH_4Cl restringirá su formación en el extremo de la parte fría del precalentador y no debe presentar un problema, y (3) asumiendo que NH_3 reacciona con H_2SO_4 antes que con HCl , la temperatura de formación de NH_4Cl estará debajo de las temperaturas de operación del precalentador de aire. Esta suposición parece ser válida ya que la reacción de NH_3 - SO_3 es muy rápida.

TABLA 4-1 TEMPERATURAS DE FORMACIÓN PARA LOS COMPUESTOS DE AMONIO EN UN HIPOTETICO GAS DE ESCAPE			
Número de Reacción	Componente de Gas de Escape	Producto	Temperatura de Formación
4-1	CO ₂	Carbonato de Amonio	< - 6 °C
4-2	CO ₂	Bicarbonato de Amonio	< - 21 °C
4-3	SO ₂	Sulfito de Amonio	< 29 °C
4-4	SO ₂	Bisulfito de Amonio	< 29 °C
4-5	SO ₃	Sulfato de Amonio	< 210 °C
4-6	SO ₃	Bisulfato de Amonio	< 185 °C
4-7	NO	Nitrito de Amonio	< - 160 °C
4-8	NO ₂	Nitrato de Amonio	< 98 °C
4-9	HCl	Cloruro de Amonio	< 150 °C

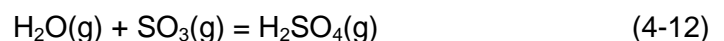
Los calentadores de aire típicos tienen temperaturas de entrada del gas de 300-400°C y temperaturas de salida del gas de 150-200°C.

La posibilidad de otros compuestos de NH₃-SO₃ formados en el precalentador fue examinada. Los estudios de la descomposición térmica del (NH₄)₂SO₄ indicaron que pyrosulfatos de amonio [(NH₄)₂S₂O₇] y ácido sulfámico (NH₂SO₃H) se pueden formar a temperaturas que van de 150 a 200°C. Sin embargo, estos compuestos sólo se descubrieron durante experimentos en atmósferas secas y la presencia de vapor de H₂O fue encontrado que reprime la formación de estos compuestos. Ya que los gases de combustión contiene típicamente aproximadamente 10 por ciento de H₂O, la formación de otros compuestos de NH₃-SO₃ no fue considerada significativa.

Basado en esta evaluación, los únicos productos de las reacciones químicas que involucran NH₃ y SO₃ que se espera que ocurra son:



Además, otra reacción química relacionada debe ser considerada.



La reacción mostrada en la Ecuación 4-12 es significativa desde dos puntos de vista. Primero, ocurrirá en los rangos de temperatura típico de un precalentador de aire. Segundo, como está reacción proceda, esto baja la concentración de SO_3 disponible para la reacción con NH_3 (Ecuaciones 4-10, 4-11). Claro, NH_3 puede reaccionar directamente con $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ para formar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4 pero estas reacciones ocurren a una más baja temperatura que aquéllas representadas por las Ecuaciones 4-10 y 4-11. Como un resultado, el análisis de equilibrio termodinámico debe considerar los equilibrios simultáneos de las reacciones de $\text{NH}_3\text{-SO}_3$, $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, y $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

4.1 EQUILIBRIO TERMODINAMICO

El próximo paso conduciendo este análisis fue obtener los datos termodinámicos requeridos para predecir las constantes de equilibrio para la formación de las reacciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4 .

Cuando se inicia una reacción para unas condiciones dadas, se observa que los reactivos evolucionan hacia la generación de los productos dando siempre las mismas cantidades si no varían dichas condiciones. Parece pues lógico pensar que el 'camino' que debe realizar la reacción química está marcado y su final es predecible. Cuando este final se alcanza, la observación minuciosa del resultado parece mostrar que aquello se ha parado si empleamos un lenguaje coloquial. Cuando esto ocurre se dice que se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. No obstante es importante aclarar que, aunque aparentemente el hecho de no observar cambios indica una detención de cualquier proceso nada más lejos de la realidad. El equilibrio termodinámico sabemos hoy en día que no es ni mucho menos un proceso estático, sino todo lo contrario, es un proceso con una gran connotación dinámica. De hecho las reacciones químicas se dan tanto en la dirección de los reactivos hacia los productos como desde los productos hacia los reactivos. En realidad, el equilibrio termodinámico se alcanza cuando las dos velocidades se igualan. No debe, en todo caso, conducir a error esta última afirmación que parece indicar que al final se obtienen las mismas cantidades de productos y reactivos. Se afirma la igualdad entre las velocidades de reacción, es decir, las variaciones de las concentraciones de los compuestos implicados con respecto al tiempo, pero no así las concentraciones en valor absoluto.

Esta explicación del equilibrio termodinámico encuentra su origen en un tratamiento mecanicista de las reacciones químicas, en las que la obtención de productos se logra por colisiones entre los átomos o moléculas de los reactivos y viceversa, es decir, los productos colisionan entre sí para dar moléculas o átomos de reactivos.

El equilibrio termodinámico es aquel estado dinámico al que tiende toda reacción química en el que las velocidades de generación de productos y reactivos se igualan.

Constante de Equilibrio.

Aunque tradicionalmente en la mayoría de la bibliografía se suele presentar la constante de equilibrio con diferentes expresiones matemáticas, ésta tiene un carácter puramente termodinámico del cual, para casos particulares se derivan todas esas expresiones. Así la constante de equilibrio se expresa matemáticamente como

$$K = e^{\left(\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right)} = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} = \prod_{j=1}^S a_j^{v_j} \quad (4-13)$$

donde el símbolo ⁰ representa el estado de estándar o tipo que es el estado de agregación de una sustancia pura a la temperatura del sistema y una presión de referencia que suele ser 1 atmósfera. Asimismo, $a_j^{v_j}$ es la actividad de la especie química j elevada al coeficiente estequiométrico v_j que adoptará valores positivos si es un producto y negativos si es un reactivo.

Factores de los que depende la constante de equilibrio

Básicamente la constante de equilibrio depende de los siguientes factores:

- La temperatura
- La presión
- El esquema de reacción

Influencia de la presión.

Tomado logaritmos en [4-13] y derivando respecto de la presión (manteniendo constante la temperatura) se obtiene:

$$\left.\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right|_T = -\frac{1}{RT} \left.\frac{\partial \Delta G^0}{\partial P}\right|_T \quad (4-14)$$

pero como el estado estándar se ha fijado a una presión constante, ΔG^0 no depende de la presión y por tanto la Ec. [4-14] es igual a cero, o lo que es lo mismo **no depende de la presión**.

Influencia de la temperatura

Despejando ΔG^0 de [4-13], derivando con respecto de la temperatura y recordando la ecuación de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \left. \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right|_P \quad (4-15)$$

se llega a la ecuación de Van't Hoff.:

$$d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (4-16)$$

que nos permite predecir el sentido en que variará la constante de equilibrio ante un cambio de temperatura:

· **REACCIONES ENDOTÉRMICAS** ($\Delta H^0 > 0$) :

Si T disminuye, $dT < 0$ y $d \ln k < 0$, luego k disminuye.

Si T aumenta, $dT > 0$ y $d \ln k > 0$, luego k aumenta.

· **REACCIONES EXOTÉRMICAS** ($\Delta H^0 < 0$) :

Si T disminuye, $dT < 0$ y $d \ln k > 0$, luego k aumenta.

Si T aumenta, $dT > 0$ y $d \ln k < 0$, luego k disminuye.

Cálculo de la constante de equilibrio a diferentes temperaturas

Puesto que nos interesa realizar la misma reacción química a diferentes temperaturas, es importante poder obtener la expresión que nos permita calcular la constante de equilibrio en función de esta. Esto se puede realizar siguiendo principalmente dos caminos.

Mediante la definición de la energía libre de Gibbs

En la expresión de la constante de equilibrio dada por al Ecuación [4-13], la dificultad mayor se encuentra en el cálculo del ΔG^0_T a la temperatura que se solicita.

Ésta, está relacionada con la entalpía y la entropía mediante la expresión:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (4-17)$$

Si de algún modo se pueden calcular ΔH_T^0 , ΔS_T^0 el problema está resuelto.

Normalmente encontraremos tabulados los valores de ΔH_T^0 , ΔS_T^0 para una reacción dada y para 298°K. Si nos piden la constante de equilibrio a otra temperatura, deberemos emplear la ley de Kirchoff para hallar ΔH_T^0 , ΔS_T^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{j=1}^S (v_j \cdot C_{P_j}) dT \quad (4-18)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \sum_{j=1}^S \frac{(v_j \cdot C_{P_j})}{T} dT \quad (4-19)$$

donde C_{P_j} son las capacidades caloríficas de las diferentes especies químicas que intervienen en la reacción (y que a su vez son, generalmente, funciones polinómicas de la temperatura).

Mediante la ecuación de Van't Hoff

Esta ecuación puede emplearse siempre que no se de un cambio del estado de agregación en la reacción (sublimación, ebullición,...). Si no se da esta circunstancia, puede integrarse la ecuación de Van't Hoff.. para obtener una expresión que nos relacione la constante de equilibrio con la temperatura.

Tomando la expresión

$$d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (4-20)$$

integrando se obtiene

$$\int d \ln K = \int \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \rightarrow K_T = K^0 \cdot e^{\int \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}} \quad (4-21)$$

donde K^0 es una constante de integración, o

$$\int_{T_0}^T d \ln K = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \rightarrow K_T = K_{T_0} \cdot e^{\int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}} \quad (4-22)$$

si la integración es definida.

En estas dos expresiones se simplifican los cálculos si ΔH^0 en el intervalo de integración se mantiene constante. Si no es así, debe emplearse la ley de Kirchoff para hallar previamente la relación de dependencia de ΔH^0 con T.

Formas alternativas de expresar la constante de equilibrio.

Sabemos que la constante de equilibrio viene dada también por la ecuación:

$$K = \prod_{j=1}^S a_j^{\nu_j} \quad (4-23)$$

Ahora bien, las actividades son difíciles de medir, por lo que conviene relacionarlas con magnitudes que sean simples de evaluar.

La actividad queda relacionada con la presión parcial según la ecuación:

$$a_j = \frac{f_j}{f_j^0} = \frac{\Phi_j \cdot p_j}{f_j^0} \quad (4-24)$$

donde

$$\Phi_j = g(P, T)$$

que llevada a la definición de la constante de equilibrio nos conduce a la relación:

$$K_p = K_{f^0} \frac{K}{K_\Phi} \quad (4-25)$$

Para gases ideales se verifica que

$$K_{f^0} = K_\Phi \approx 1$$

con lo que la anterior expresión se simplifica a:

$$K = K_p = \prod_{j=1}^S p_j^{\nu_j} \quad (4-26)$$

Esta expresión se puede relacionar con las fracciones molares recordando que $p_j = x_j \cdot P$, lo que nos conduce a

$$K = K_p = P^{\Delta \nu} \cdot K_x \quad (4-27)$$

También podemos relacionar K_p con K_c teniendo en cuenta que

$$P_j = C_j R T$$

llegando a una nueva relación:

$$K = K_p = (RT)^{\Delta v} \cdot K_c \tag{4-28}$$

Una búsqueda de literatura fue conducida, como un resultado, se obtuvieron tres juegos de datos que expresan la constante de equilibrio (K) como una función de temperatura. La Figura 4-1 presenta éstas constantes de equilibrio. Como se muestra, las tres relaciones son bastante similares.

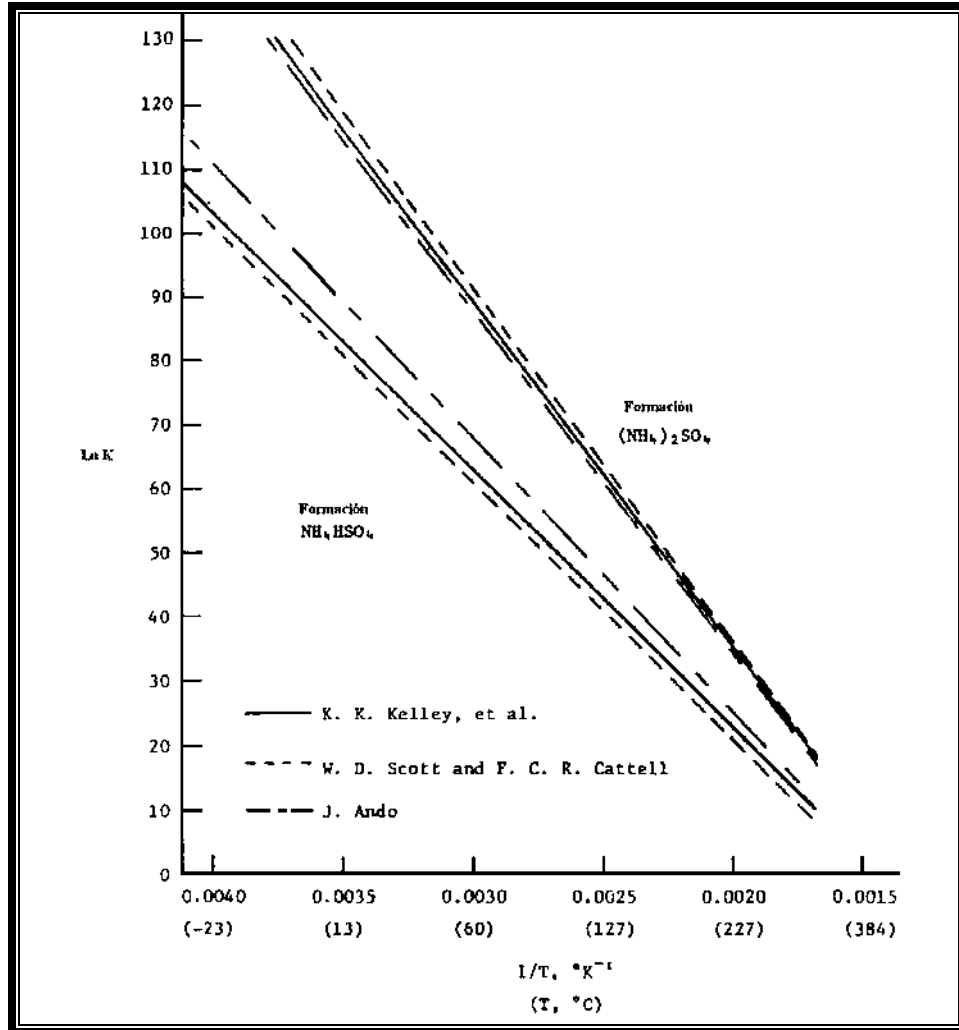


Figura 4-1. Constantes de equilibrio para la formación de Sulfato de Amonio y Bisulfato de Amonio

La expresión de equilibrio seleccionada para su uso en este análisis es la desarrollada por K. K. Kelley [19]. Esta expresión fue seleccionada porque cae en la mitad del rango de valores disponibles presentados en la Figura 4-1. Las expresiones del Dr. Ando [2] tenían los valores de la constante de equilibrio más altos para bisulfato de amonio y el más bajo para sulfato de

amonio. Las expresiones de Scott y Cattell [7] están en el otro extremo, teniendo el valor mas alto de K para $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y el valor de K más bajo para NH_4HSO_4 . El hecho que los otros datos termodinámicos estaban en dos extremos opuestos también influyó la selección de los valores de K. K. Kelley como los datos para este análisis.

La definición de la constante de equilibrio se usa en este análisis para determinar concentraciones de equilibrio de productos y reactantes. Para la formación de reacciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4 , las siguientes reacciones aplican:

$$K_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{a_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{(\bar{f}_{\text{NH}_3})^2 (\bar{f}_{\text{SO}_3}) (\bar{f}_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{1}{(P_{\text{NH}_3})^2 (P_{\text{SO}_3}) (P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4-29)$$

$$K_{\text{NH}_4\text{HSO}_4} = \frac{a_{\text{NH}_4\text{HSO}_4}}{(\bar{f}_{\text{NH}_3}) (\bar{f}_{\text{SO}_3}) (\bar{f}_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{1}{(P_{\text{NH}_3}) (P_{\text{SO}_3}) (P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4-30)$$

donde:

f_i = la fugacidad parcial del componente i en una mezcla

a_i = la actividad del componente i

P_i = la presión parcial del componente i

La expresión que relaciona la constante de equilibrio a la actividad y las fugacidades parciales es la forma correcta termodinámicamente. Sin embargo, la simplificación de algunas suposiciones pueden ser hechas para expresar la constante de equilibrio como una función de las presiones parciales. Si los componentes gaseosos asumen un comportamiento como gases ideales, la fugacidad parcial de un componente es igual a su presión parcial. En el precalentador de aire las condiciones de operación, la suposición del comportamiento como gas ideal para los tres componentes gaseosos es razonable.

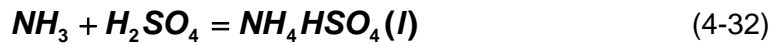
Otra suposición hecha para simplificar la expresión de equilibrio es que los productos de la reacción fueron formados como puros, fases separadas condensadas, y la actividad de estos productos es igual a 1. Esta suposición fue hecha porque no había datos disponible en las actividades de bisulfato del amonio y sulfato de amonio en una mezcla. Esta suposición

inyecta un grado pequeño de incertidumbre en el análisis ya que hay evidencia que indica que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4 pueden formar soluciones no-ideales en que sus actividades no pueden igualar a 1. En orden para estimar el posible impacto de las soluciones no-ideales en el análisis, se realizaron los cálculos en que la actividad se disminuyó por un factor de 10. Los resultados de estos cálculos mostraron que un cambio grande en la actividad resultaba en un relativamente pequeño cambio en la temperatura de formación.

Matsuda[4] en sus experimentos hizo medidas de la presión de vapor de los bisulfatos de amonio que fue determinada con un aparato haciendo medidas de la temperatura de formación de los bisulfatos de amonio de los gases NH_3 y SO_3 (o H_2SO_4). La condensación de los bisulfatos de amonio puede ser representada por las reacciones



$$\Delta H^\circ_{298} = -78 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -53 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

De acuerdo si SO_3 o H_2SO_4 es la reacción dominante en la fase gaseosa bajo las condiciones de la reacción. El equilibrio entre SO_3 y H_2SO_4 es, por consiguiente, considerando primero.



$$\Delta H^\circ_{298} = -25 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (4-34)$$

La presión de vapor del bisulfato de amonio fue determinada por medidas de temperatura en que los bisulfatos de amonio fueron depositados a ciertas concentraciones de NH_3 y H_2SO_4 usando un aparato para medir la deposición de los bisulfatos de amonio. De acuerdo con Matsuda [4] la presión de vapor del bisulfato de amonio se representa mediante las siguientes expresiones:

$$P_{NH_4HSO_4} = P_{NH_3} \cdot P_{H_2SO_4} \quad (4-35)$$

$$P_{NH_4HSO_4} = 1.41 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-53000}{RT}\right) \quad (4-36)$$

Y la otra referencia importante encontrada fue la investigación realizada por Ikeda y Koyata [9] con la diferencia de que ellos consideraron la Reacción [4-31], de acuerdo con Ikeda y Koyata [9] la presión de vapor del bisulfato de amonio se calcula mediante la expresión [4-38].

$$P_{NH_4HSO_4} = P_{NH_3} \cdot P_{SO_3} \cdot P_{H_2O} \quad (4-37)$$

$$P_{NH_4HSO_4} = 6.8 \times 10^{26} \exp\left(\frac{-86300}{RT}\right) \quad (4-38)$$

Haciendo un análisis de las expresiones de Ikeda y Koyata y Matsuda determinamos utilizar la expresión de Matsuda [4] como un apoyo que nos indicara si los cálculos obtenidos de la presión parcial eran aceptables. La manera de determinar esta expresión como apoyo fue la comparación entre estas expresiones con la expresión elegida de la Figura 4-1 obteniendo los resultados de las Figuras 4-2, 4-3 y 4-4.

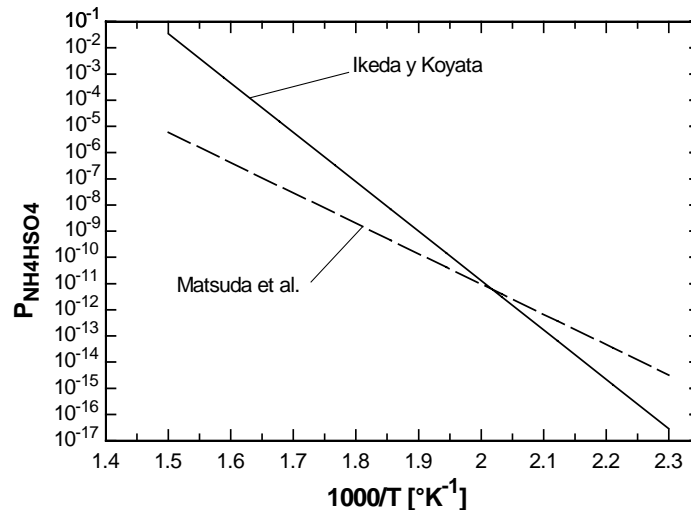


Figura 4-2. Comparación de los datos obtenidos por Matsuda vs Ikeda y Koyata.

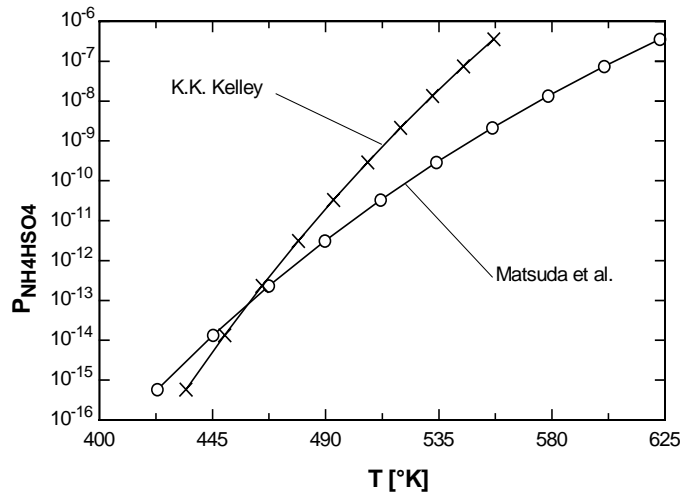


Figura 4-3. Comparación de las temperaturas obtenidas con las expresiones de Matsuda y K. K. Kelley.

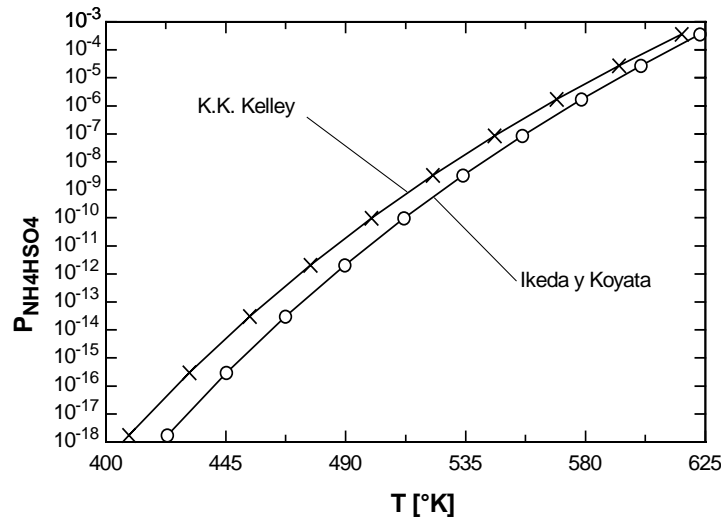


Figura 4-4. Comparación de las temperaturas obtenidas con las expresiones de Ikeda y Koyata y K. K. Kelley.

Con las expresiones de equilibrio simplificadas, los datos presentados en la Figura 4-1 pueden ser usados para predecir concentraciones de equilibrio de NH_3 , SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y NH_4HSO_4 . Para considerar la formación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , y la reacción de SO_3 y H_2O simultáneamente, fueron estimadas las concentraciones de equilibrio usando una técnica basada en el principio de minimización de energía libre. Esta técnica se basa en el hecho que las reacciones proceden en una dirección que causa una disminución en la energía libre. Por consiguiente, el estado de equilibrio de un sistema es ese estado para el que la energía libre total es un mínimo con respecto a todos los cambios posibles (es decir, la reacción química y transferencia de masa entre fases) a una temperatura y presión dadas. Este

criterio para el equilibrio puede usarse para predecir las composiciones de equilibrio en un sistema que usa la relación entre la constante de equilibrio y la energía libre mostradas en la Ecuación 4-39.

$$\ln K = -\frac{\Delta G_f}{RT} \quad (4-39)$$

donde:

ΔG_f - cambio de energía libre de formación

R- constante de la ley de los gases ideales

T - temperatura

La ventaja de la metodología de minimización de energía libre es su aplicabilidad a sistemas químicos complejos sin requerir la especificación de los mecanismos de la reacción. En este caso, la minimización de energía libre es ventajosa ya que esto permite consideración simultánea del equilibrio entre $\text{NH}_3\text{-SO}_3$, $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, y $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Se realizó un programa para calcular la minimización de la energía libre. Para usar el programa de minimización de energía libre, el estado inicial del sistema debe ser especificado. En este caso, las concentraciones de los gases de la combustión de NH_3 , SO_3 y H_2O fueron especificados a lo largo del calculo con la temperatura y presión inicial del sistema. La temperatura inicial fue entonces reducida en pasos y en cada paso, se minimizó la energía libre del sistema. Esto resultó en concentraciones de equilibrio de NH_3 , SO_3 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y NH_4HSO_4 siendo determinadas como función de la temperatura.

Las concentraciones iniciales de los gases de combustión que fueron examinadas usando la técnica de minimización de energía libre incluyen aquéllas listadas en la Tabla 4-2. Estos casos fueron seleccionados principalmente para reflejar concentraciones de gases de combustión que podrían encontrarse a la entrada del precalentador de aire, corriente abajo de un sistema de reducción de NO_x SCR. Diez ppm de NH_3 es una concentración de salida del reactor que podría esperarse de un sistema típico SCR que opera en 80-90 por ciento de reducción de NO_x de cómo fue diseñado. Veinticinco ppm de NH_3 es una concentración que podría ser el resultado de un sistema diseñado para una carga del catalizador más pequeña y/o grandes inyecciones de relaciones de NH_3/NO_x . Este nivel de amoníaco en la salida del

reactor del SCR, también podría ocurrir durante una disminución de carga súbita en la caldera que podría producir un aumento temporal en la concentración de Amoniaco en los gases de combustión antes de que el equipo de control del proceso pueda responder.

NH₃ (ppm)	SO₃ (ppm)	H₂O %
5	5	10
5	10	10
5	25	10
10	5	10
10	10	10
10	25	10
20	5	10
20	10	10
20	25	10
25	5	10
25	10	10
25	25	10

Los casos de 20 y 25 ppm de NH₃ fueron incluidos para demostrar el efecto de un exceso grande de amoníaco en los sistemas termodinámicos. Se seleccionaron las concentraciones de SO₃ de 5 y 10 ppm para representar concentraciones típicas de SO₃ de carbón y aceite de bajo-Azufre. El caso de 25 ppm de SO₃ fue incluido para mantener un límite superior de concentraciones de SO₃ que podrían ser el resultado de quemar un aceite combustible de alto Azufre y mostrar el efecto de un exceso grande de SO₃. La concentración de H₂O en los gases de la combustión, fue de 10 por ciento, por ser este un valor típico. Se evaluaron los casos de las concentraciones de H₂O de 5 por ciento y 15 por ciento en los gases de la combustión para inspeccionar la influencia del vapor de agua en las concentraciones de equilibrio para una combinación de NH₃/SO₃. No hubo ningún cambio esencialmente en las temperaturas de la formación con el cambio en la concentración de H₂O.

Resultados del Análisis Termodinámico

El análisis termodinámico de las reacciones estimadas de NH₃-SO₃, las concentraciones de equilibrio simultáneas de los reactantes (es decir, NH₃ y SO₃) y los productos (es decir, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, y H₂SO₄) se realizó como una función de temperatura. Los resultados de este análisis predicen qué compuestos se pueden formar a un conjunto dado de condiciones pero ellos no indican la proporción a que se forman los productos.

El resultado inicial del análisis termodinámico (uno que fue inesperado en la perspectiva de los datos experimentales) es que $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es el producto principal en el equilibrio para todos los casos examinados. La razón para este resultado es que, para una temperatura dada, el cambio en la energía libre para la formación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es mayor que el cambio en la energía libre para la formación de NH_4HSO_4 . Mientras este es el resultado de aproximación de equilibrio termodinámico, no está de acuerdo con el resultado experimental proporcionado por Dr. Ando[2] que indica que NH_4HSO_4 es a menudo el compuesto principal encontrado en los depósitos. Al parecer la reacción de formación de NH_4HSO_4 ocurre a una velocidad más rápida que la reacción de formación del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bajo el transcurso de tiempo-temperatura experimentada por los gases de escape en un precalentador de aire.

Para predecir concentraciones de equilibrio que son más representativas de las reacciones que pueden ocurrir en un precalentador de aire, el análisis termodinámico se realizó por segunda vez. En el segundo análisis, se especificaron NH_4HSO_4 y H_2SO_4 como los únicos posibles productos y las concentraciones de equilibrio fueron estimadas. Se presentan los resultados combinados de los dos conjuntos de cálculos de equilibrio en las Figuras 4-5. y 4-6. Estas Figuras muestran los efectos de la variación de la concentración de NH_3 de entrada a concentración constante de SO_3 de entrada 5 Y 10 ppm respectivamente.

Las Figuras 4-5 y 4-6 son gráficas de la magnitud fraccional de reacción, E, contra la temperatura. La magnitud fraccional de reacción se define aquí como la fracción de las especies estequiométricamente limitadas que pueden reaccionar para una temperatura dada y concentraciones de entrada de NH_3/SO_3 como se muestran en la Tabla 4-3.

TABLA 4-3. MAGNITUD FRACCIONAL DE REACCION DEFINIDA COMO UNA FUNCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN Y LA RELACIÓN MOL NH_3/SO_3 .		
NH ₃ :SO ₃ Relación		E
Formación de Bisulfato	Formación de Sulfato	
>1	>2	$\frac{Y_{\text{SO}_3}^i - Y_{\text{SO}_3}^f}{Y_{\text{SO}_3}^i}$
<1	<2	$\frac{Y_{\text{NH}_3}^i - Y_{\text{NH}_3}^f}{Y_{\text{NH}_3}^i}$

donde: i = inicial f = final

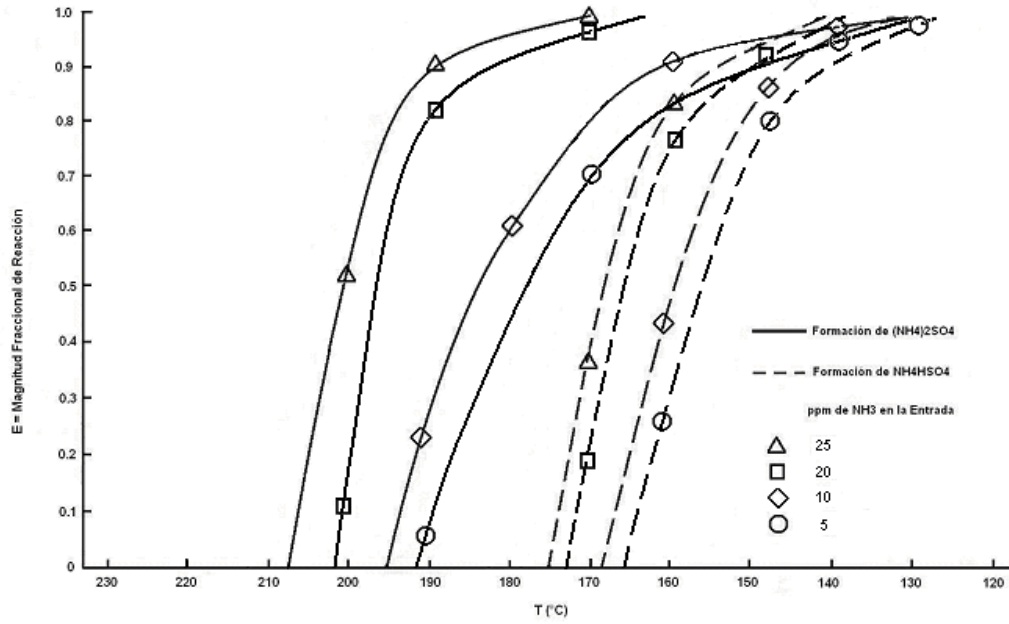


Figura 4-5. Equilibrio Termodinámico para sulfato de amonio y bisulfato de amonio con 5 ppm de SO₃ en la entrada.

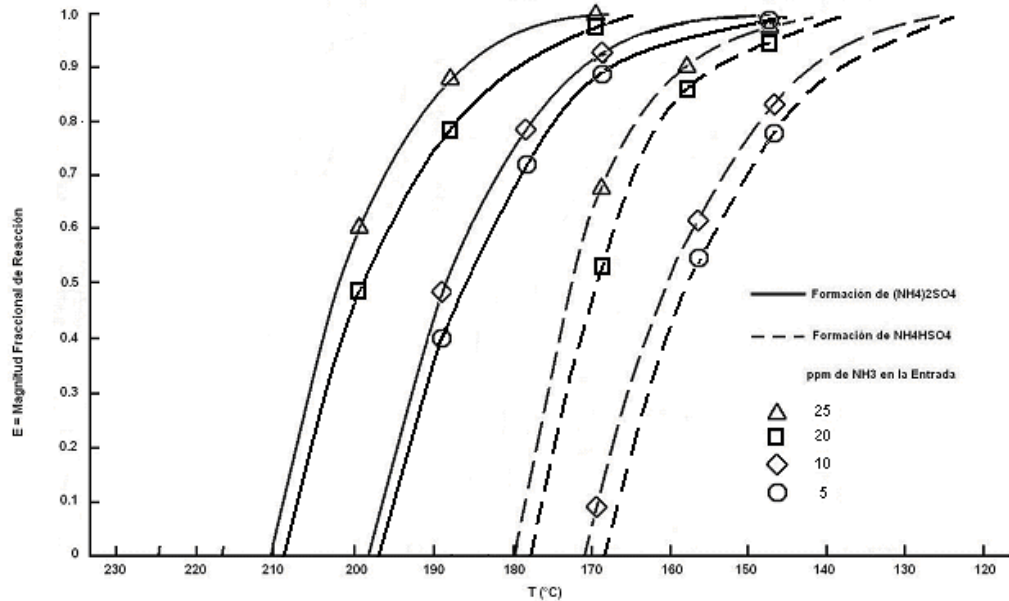


Figura 4-6. Equilibrio Termodinámico para sulfato de amonio y bisulfato de amonio con 10 ppm de SO₃ en la entrada.

Como se muestra en las Figuras 4-5 y 4-6, la temperatura inicial de formación del producto aumenta al aumentar las concentraciones de NH₃, aunque la razón de incremento decae.

Este fenómeno se muestra mejor en la Figura 4-7, en donde la temperatura inicial de formación del producto se grafica contra la concentración de entrada de NH_3 . La examinación de las Ecuaciones 4-29 y 4-30 identifica la razón del porque de este comportamiento.

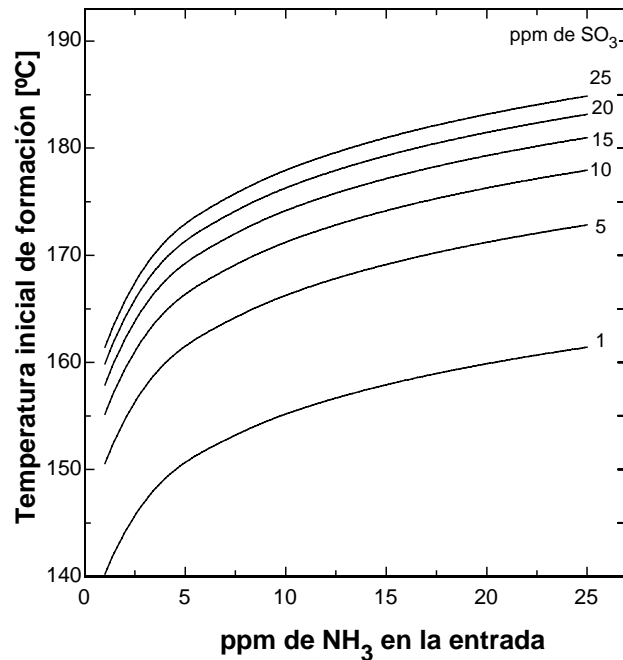


Figura 4-7. Resultados de calculos del presente estudios de la temperatura inicial de formación del bisulfato de amonio como función del NH_3 en la entrada.

Para concentraciones constantes de SO_3 y H_2O , un cambio en la concentración de NH_3 tendrá un impacto más grande en la constante de equilibrio del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ya que la concentración de NH_3 aparece como un término al cuadrado. Por otra parte, un cambio en la concentración de SO_3 impacta más en la constante de equilibrio del NH_4HSO_4 , porque representa una fracción más grande del denominador en la Ecuación 4-30 que en la Ecuación 4-39. Asumiendo que NH_4HSO_4 es el producto que produce la formación del depósito, parece que las concentraciones de NH_3 y SO_3 deben tener un impacto igual en la temperatura de formación. Como se muestra en la Figura 4-7, sin embargo, un aumento en las concentraciones de SO_3 tiene un impacto ligeramente más grande en la temperatura de formación. Esto es debido al cambio en el equilibrio entre SO_3 y H_2SO_4 .

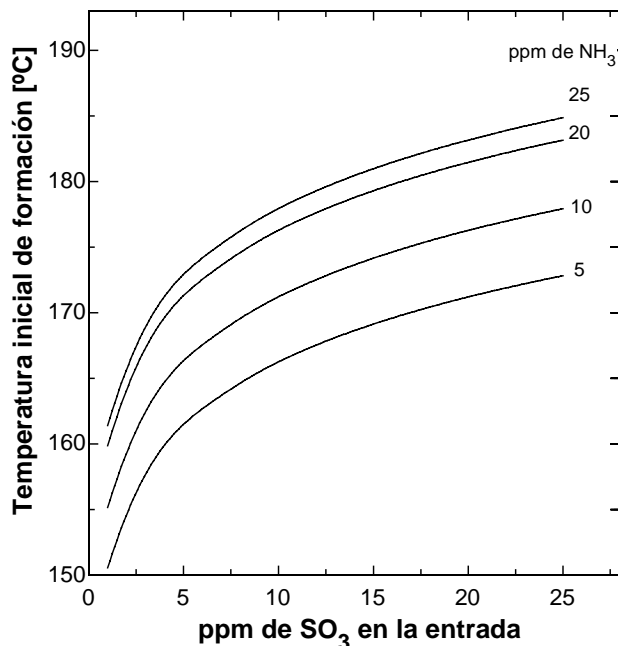


Figura 4-8. Temperatura Inicial de Formación del bisulfato de amonio como una función del SO₃ en la entrada.

El hecho que la temperatura de formación aumenta con el aumento de las concentraciones es significativo en términos del funcionamiento del precalentador de aire. Cuando la temperatura de formación aumenta, el porcentaje del precalentador en que los depósitos se pueden formar y así la magnitud del problema de la deposición también aumentará. Esto también indica que el problema de la deposición puede reducirse reduciendo la concentración de NH₃ o la concentración de SO₃ en los gases de escape.

Otro resultado del análisis termodinámico es que la formación de ambos (NH₄)₂SO₄ y NH₄HSO₄ ocurre en un rango de temperatura estrecho. La caída de temperatura requerida para permitir 90 por ciento de la reacción de NH₃ y SO₃ es de aproximadamente 30°C y aproximadamente 20°C para 80 por ciento de reacción. Esto es significativo en términos del funcionamiento del precalentador de aire. Lo que significa que más deposición podría limitarse a una región pequeña del precalentador. Mientras la experiencia japonesa no ha mostrado la evidencia de deposición de (NH₄)₂SO₄/NH₄HSO₄ que se confina a una región estrecha, puede ser posible modificar el diseño del precalentador de aire para que esto ocurra.

Otro resultado significativo del análisis termodinámico es que las temperaturas de formación para $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y NH_4HSO_4 fueron más bajas que aquéllas predichas por investigadores en Japón[3]. Parece que los análisis termodinámicos anteriores de estos investigadores de estas reacciones pueden haber excluido la reacción de la formación de ácido sulfúrico. La diferencia puede deberse también al efecto cinético, no considerado por la suposición de equilibrio.

También se encontró que en el rango de temperatura de formación del producto, sobre el 90 por ciento del SO_3 que estaba presente en la entrada del precalentador de aire se ha convertido a vapor de H_2SO_4 . Esto tiende a bajar las temperaturas de formación del producto desde que hay menos SO_3 eficazmente disponible para la reacción. También, las reacciones de la formación que involucran H_2SO_4 ocurren a las más bajas temperaturas debido al cambio de energía libre más pequeño asociado con estas reacciones. Esto se muestra gráficamente en la Figura 4-9. Las temperaturas iniciales de formación estimadas son $\sim 40^\circ\text{C}$ menos para el bisulfato de amonio que aquellos de otros investigadores [3]. La razón de la temperatura de formación del NH_4HSO_4 sea mucho más baja es que esencialmente todo el SO_3 está presente como H_2SO_4 en el rango de temperatura en que se forma el NH_4HSO_4 . Por consiguiente, la reacción que forma NH_4HSO_4 es NH_3 y H_2SO_4 que tienen un cambio más bajo de energía libre y por consiguiente ocurren a una menor temperatura. En la Figura 4-9 se muestra un comparativo de las temperaturas iniciales de formación entre este estudio y los resultados obtenidos por Hitachi-Zosen[3],

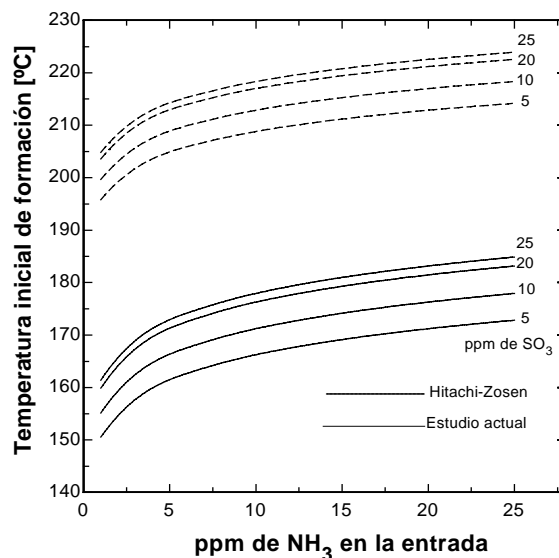


Figura 4-9. Comparación de resultados con los de Hitachi-zosen.

La Figura 4-10 nos muestra un comparativo de las temperaturas iniciales de formación del bisulfato de amonio calculadas por Radian que es una de las referencias más consideradas en el estudio de la formación de bisulfato de amonio y las calculadas en este estudio.

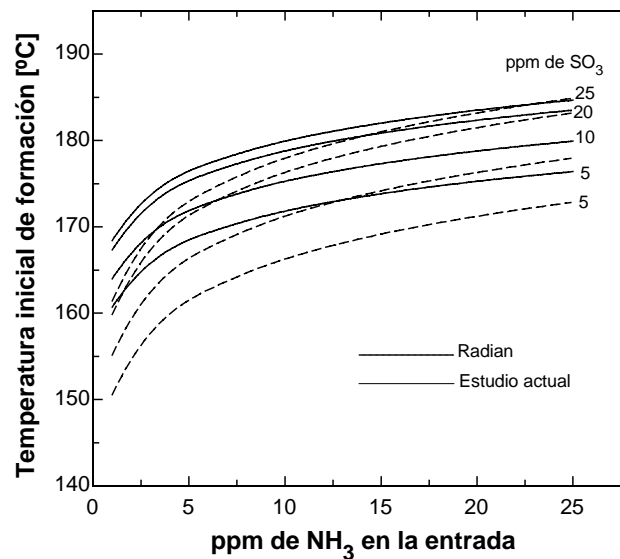


Figura 4-10. Comparativo de Temp. De Formación del bisulfato de amonio, datos de Radian vs este estudio.

CAPITULO V

VARIACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL PRECALENTADOR DE AIRE.

5.1 MODELO APH

El modelo de ensuciamiento del precalentador de aire usado en este estudio incorpora las temperaturas de formación para los bisulfatos de amonio con un análisis comprensivo de transferencia de calor manejado por entradas usuario-especificadas. Esta combinación produce resultados en forma grafica, que resalta una “zona de deposición de interés” para un conjunto de parámetros de entrada. Estos parámetros de entrada incluyen concentraciones de NH_3 y SO_3 y relevantes datos de diseño y operación del precalentador de aire. El modelo permite a los usuarios evaluar el impacto de variar las condiciones de operación, tal como los niveles de NH_3 y SO_3 y la temperatura de los gases de la combustión, así como el impacto de los cambios en las características de diseño del precalentador de aire, como cambiando la profundidad de la capa o las superficies de transferencia de calor.

La formación y deposición de los bisulfatos de amonio son un proceso complejo. En particular, la influencia de los parámetros que impactan la cinética de la deposición, como la velocidad de transferencia calor y de masa, representa un esfuerzo significante más allá del alcance de este modelo en su forma presente.

Descripción del modelo

El modelo APH usado en este estudio es una hoja de calculo basada en Excel, que acompaña las directrices de ensuciamiento del precalentador de aire. Este modelo esta basado en lo siguiente:

- El código de temperatura del metal del precalentador rotativo, diseñado para predecir la operación térmica de calentadores regenerativos de aire.
- Correlaciones empíricas para predecir la formación de bisulfatos de amonio.

El código utiliza información de la geometría del precalentador de aire y condiciones de operación para calcular la temperatura del aire de la combustión, de los gases de escape y metal dentro del rotor del precalentador de aire, y la operación térmica del precalentador de aire.

El código es un modelo de diferencias finitas en dos dimensiones del precalentador de aire regenerativo rotativo que describe el proceso de transferencia de calor dentro de la matriz de metal del precalentador de aire en alguna distancia radial del centro de rotación. Un orden de análisis de magnitud mostró que la conducción de calor en la dirección radial entre los pasajes de transferencia de calor adyacentes en la matriz de metal no es importante. Esto permite la reducción del problema de tres dimensiones a dos dimensiones. Se han verificado soluciones numéricas obtenidas por el código contra las medidas de campo.

Ecuaciones gobernantes

La Figura 5-1 ilustra la geometría y el sistema de coordenadas usadas en el análisis. Para convertir este problema tiempo-dependiente a condiciones de estados estable, un sistema de coordenadas, que es arreglado en el espacio, fue elegido donde r , θ y “ y ” denotan las coordenadas radial, circunferencial y axial. Las ecuaciones necesarias para resolver el cálculo de la distribución de temperaturas del fluido y del metal y la operación térmica del precalentador de aire son las ecuaciones de conservación de la energía para el aire de combustión, los gases de escape y el metal. Ya que, en algún instante, el volumen de control esta parcialmente ocupado por la matriz del metal y parcialmente por los gases de escape o aire de combustión, esto es conveniente para definir las cantidades siguientes:

- Porosidad volumétrica: $\varepsilon_v = \text{Volumen del metal/Volumen total}$
- Porosidades de la superficie: $\varepsilon_i = \text{Área de sección transversal de la matriz de metal en la dirección } i / \text{Área de sección transversal total en la dirección } i$, donde $i = r, \theta, y$
- Área específica de transferencia de calor: $A_s = \text{Área total de transferencia de calor/Volumen total}$

Geometría y Sistema de Coordenadas

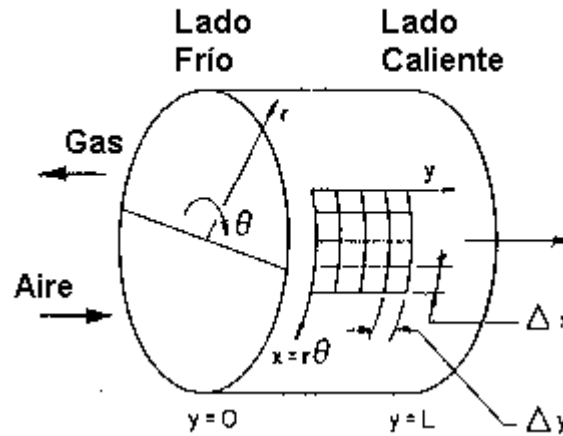


Figura 5-1. Sistema de coordenadas del Precalentador de Aire

Después de representar la transformación de coordenadas $x = r\theta$, las ecuaciones gobernantes se pueden escribir como:

Conservación de la energía para la matriz del metal:

$$\epsilon_v \rho_m c_m \omega r \frac{\partial T_m}{\partial x} = \epsilon_x \frac{\partial}{\partial x} \left(k_m \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + \epsilon_y \frac{\partial}{\partial y} \left(k_m \frac{\partial T_m}{\partial y} \right) + h A_s (T_f - T_m) \quad (5-1)$$

Conservación de la energía para flujo de gas/aire combustible:

$$(1 - \epsilon_v) \rho_f c_{p,f} v_{f,y} \frac{\partial T_f}{\partial y} = (1 - \epsilon_y) \frac{\partial}{\partial y} \left(k_f \frac{\partial T_f}{\partial y} \right) + h A_s (T_m - T_f) \quad (5-2)$$

donde:

- c_m Calor específico de la matriz del metal
- $c_{p,f}$ Calor específico del fluido (flujo de gas o aire combustible)
- k_f, k_m Conductividad térmica en el fluido y el metal
- T_f, T_m Temperatura del fluido, temperatura del metal
- $V_{f,y}$ Velocidad del fluido en la dirección axial
- r, θ, y Coordenadas cilíndricas
- ρ_f, ρ_m Densidad del fluido y del metal, respectivamente

- ω Velocidad rotacional

Características especiales del código

- Permite entrada no uniforme de temperaturas de aire de la combustión y gas de la combustión.
- Permite entrada no uniforme de velocidades del aire de la combustión y gas de la combustión.
- Permite variación de velocidad rotatoria.
- Considera los efectos de conducción de calor en la matriz de metal en las direcciones axial y periférica.
- Maneja las variaciones axiales en la naturaleza de la matriz de metal (cada capa puede ser de una geometría diferente o material).
- Considera los efectos de región de la entrada en la transferencia de calor en la matriz de metal.
- Considera la dependencia de temperatura de las propiedades termo físicas de fluidos.

Procedimiento de solución

Las ecuaciones gobernantes fueron discretizadas por el uso del método general de discretización de Patankar; las soluciones al sistema de resultados de las ecuaciones algebraicas fueron obtenidas por un simple algoritmo numérico y el algoritmo tridiagonal de la matriz.

El procedimiento de cálculo es iterativo. En cada paso, los campos de temperatura en el metal y los fluidos que atraviesan todo el intercambiador de calor rotativo son actualizados, usando la más reciente información en los puntos nodo de las temperaturas. La convergencia es lograda cuando la diferencia en la temperatura del metal promedio en dos sucesivas iteraciones es menor que el error permitido (típicamente 0.01°F).

Aplicaciones del modelo APH

En un modo autosuficiente, el modelo APH es una herramienta computacional que permite análisis de los efectos de las condiciones de operación y mantenimiento y cambios de diseño en el gas de combustión, las temperaturas del aire de la combustión y del metal dentro de la matriz del metal del precalentador de aire y en la operación térmica del precalentador de aire. Algunas de las posibles aplicaciones del código incluyen:

- Análisis de los efectos de los cambios en los parámetros de operación en la operación térmica del precalentador de aire y la distribución de temperaturas del metal en las cestas internas.
- Análisis de los efectos de los cambios en la parte final fría operando estrategias de operación (cambiar la temperatura del aire de entrada, o gases de la combustión y desviar aire).
- Análisis de los efectos de los cambios de diseño (la adición o remoción de superficie de transferencia de calor, o cambios en su diseño) o deterioro de la superficie de transferencia de calor.
- Análisis de los efectos de los cambios en la velocidad rotacional.
- Análisis de los efectos del deterioro de los sellos en fugas y flujos desviados.

Análisis de otros parámetros, tales como estratificación en la entrada y temperaturas del gas o variación en la unidad de carga, son siempre posibles con el modelo. La habilidad para simular condiciones rápidamente y barato y para determinar su efecto en la deposición de Bisulfatos de Amonio es un elemento importante en el diseño de SCR y optimización del proceso de operación de la caldera.

Resultados del modelo (para precalentadores de aire “Three- Layer”)

El modelo APH ha sido completamente descrito en las secciones previas. En esta sección, los resultados del modelo son interpretados y su uso son discutidos.

Resumiendo la información contenida en un resultado típico de una corrida del modelo, tenemos:

1. Perfiles de Temperatura Máxima y mínima del metal a través del APH.
2. Perfiles de Temperatura Máxima y mínima de los gases de escape a través del APH.
3. Dimensiones de los elementos de la capa de calentamiento (por ejemplo, caliente, intermedio, frío).
4. Dimensiones de la zona de formación y de “fusión” de los ABS.

Elementos 1-3 son estrictamente una función del diseño del APH y condiciones de operación de la planta. Recíprocamente, las líneas de temperatura de los ABS son definidas solamente por la concentración de NH_3 y SO_3 en los gases de escape. La combinación de estos dos independientes factores representa el resultado modelo para cada caso.

Interpretación de resultados

La grafica de la Figura 5-2 muestra un ejemplo de los resultados del código y define tres zonas generales de temperatura:

1. Sobre la línea de la temperatura de formación de los ABS – no hay deposición de ABS.
2. Entre las líneas de temperatura de formación y de fusión de los ABS – la región dentro del APH donde la formación y deposición de los ABS pueden ocurrir.
3. Debajo de la línea de temperatura de fusión de los ABS – el punto en que los ABS se hacen sólidos y “no-pegajoso”, por consiguiente, no probable para iniciar adicional deposición.

La zona critica de deposición es representada por el área entre las dos líneas de temperaturas de los ABS y sus intersecciones con las curvas de los perfiles de temperatura mínima del gas y del metal. Se puede decir que las temperaturas del gas y del metal dentro de esta zona son favorables para la formación y deposición de los ABS. La formación fase-gas apropiada con el manejo de aerosol, la deposición de los ABS es posible en este régimen de temperatura. Esta región en el APH seria vista como la mas

probable para estar expuesta al ensuciamiento de ABS, por consiguiente, el área mas requerida para ser evaluada por opciones de mitigación y remoción.

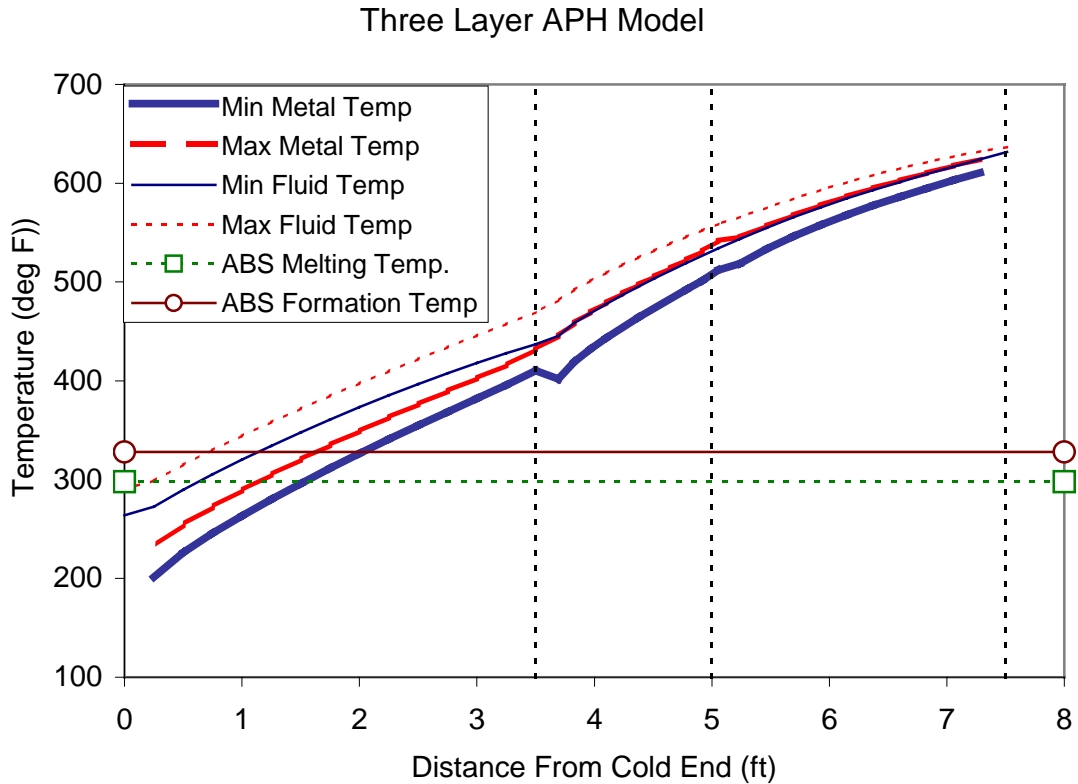


Figura 5-2. Ejemplo de resultados del modelos APH

Esta zona crece o se extiende profundamente dentro del APH como la temperatura de formación de los ABS incrementa (un resultado de altas concentraciones de NH_3 y/o SO_3); recíprocamente, se mueve hacia el extremo frio como la temperatura de los ABS disminuye (un resultado de bajas concentraciones de NH_3 y/o SO_3). En las siguiente paginas varios casos de estudio hipotéticos son discutidos que resaltan esta zona critica de deposición, y la mueve dentro del APH como una función de diferentes parámetros.

Analizando los resultados del modelo, es importante reconocer varias consideraciones.

La temperaturas de formación de los ABS son calculadas del equilibrio termodinámico. Hay alguna variabilidad en la literatura con respecto a la constante de equilibrio para los ABS.

El modelo presente no incluye un análisis cinético de la formación de los ABS y, subsecuentemente, de la deposición. Similarmente, la combinación de perfiles de temperatura de gas y de metal pueden proveer una indicación cualitativa de la contribución de la difusión fase-gas al proceso de deposición, por ejemplo, inclinaciones empinadas de la curva de temperatura pueden hacer pensar en la formación del aerosol considerando que altas deltas de gas-a-metal pueden favorecer la difusión y deposición fase-gas.

Es importante recordar que el ensuciamiento del APH puede y ocurre ausente de cualquier bisulfato de amonio. Condensación de ácido sulfúrico y subsecuentemente acumulación de ceniza flotante es más conocida. Además, el proceso global de ensuciamiento no discrimina entre ABS y ceniza flotante. Es, por consiguiente, importante reconocer la relevancia de la línea de temperatura de fusión de los ABS como el límite inferior para la deposición. Esto refleja el punto en el que los ABS no son líquidos ni pegajosos, mas bien un producto sólido no probable para formar ninguna deposición mas adelante. Sin embargo, si suficiente SO_3 permanece disponible después de la formación de los ABS (por ejemplo, si el SO_3 inicial es significativamente mas alto que el NH_3), el ensuciamiento tradicional de ácido-sulfúrico puede ocurrir y extenderse cerca al extremo frío del APH.

5.1 Efecto de la transferencia de calor en la operación del precalentador de aire y en las temperaturas del metal.

5.2.1 Características de transferencia de calor de las cestas del precalentador de aire.

El código RPHMT incluye las características de transferencia de calor de tres geometrías de las superficies de transferencia de calor de un Precalentador de Aire: doble ondulada (DU), muescado-ondulado (NU) y muescado-plano (NF). Estas son expresadas como coeficientes a, b y c en correlaciones de transferencia de calor para flujo y transferencia de calor totalmente desarrollados:

$$Nu = C Re^a Pr^b \quad (5-3)$$

Superficies de transferencia de calor limpias NF, DU, NU y DN7.

Para las superficies de transferencia de calor NF-6 (N6), DU y DN7 limpias, los valores numéricos de los coeficientes C y los exponentes a y b de la Ecuación 5-3 son dados abajo en las Tablas 5-1, 2 y 3. Estos valores fueron determinados de los datos de diseño de fabricantes de precalentadores de aire y datos de transferencia de calor publicados en la literatura abierta.

Tabla 5-1. Coeficientes en la ecuación 1 – Superficies limpias NF-6 (N6)

Superficie NF6 (N6)	C	a	b
500 < Re < Re ₀	0.28-0.29	0.485	0.333
Re > Re ₀	0.13-0.14	0.600	

Tabla 5-2. Coeficientes en la ecuación 1 – Superficies limpias DU y NU

Superficies DU y NU	C	a	b
500 < Re < Re ₀	0.31-0.33	0.485	0.333
Re > Re ₀	0.14-0.15	0.600	

Tabla 5-3. Coeficientes en la ecuación 1 – Superficies limpias DN7

Superficies DN7	C	a	b
500 < Re < Re ₀	0.34	0.485	0.333
Re > Re ₀	0.15	0.600	

Los valores para C, a y b son introducidos dentro del código de temperatura del metal en la hoja de calculo “transferencia de calor”. El valor de Re₀ es típicamente 1,000.

Otras superficies de transferencia de calor

Los valores del coeficiente C y los exponentes a y b dados en las Tablas de arriba son validos para superficies de transferencia de calor limpias, recientemente instaladas NF-6

(N6), DU, NU y DN7. Como las superficies de transferencia de calor del precalentador de aire llegan a ser ensuciadas y dañadas, causando una transferencia de calor deficiente, por lo tanto, deficiencia en el funcionamiento del precalentador de aire. Para predecir con precisión el funcionamiento del precalentador de aire y las temperaturas del metal de un precalentador viejo, es necesario poner a punto el código RPHMT. Esto se puede lograr por medio de un ajuste en el coeficiente C.

Puesta a punto del código

Antes de la puesta a punto del código RPHMT, es importante que todas las cantidades geométricas, tales como la matriz volumétrica y porosidades de la superficie, diámetro hidráulico de los pasajes de transferencia de calor, y el área de transferencia de calor del precalentador de aire sean determinados con precisión.

Área de transferencia de calor del Precalentador de Aire

Los fabricantes de precalentadores de aire típicamente proveen información del área total disponible de transferencia de calor. Esta área de transferencia de calor puede tener una diferencia del área total calculada de los datos de la matriz específica del área de transferencia de calor (SHTA, por sus siglas en inglés). Esto es porque la aproximación del SHTA asume que el volumen total del precalentador de aire está ocupado por las superficies de transferencia de calor.

Usando la aproximación del SHTA el área total de transferencia de calor del precalentador de aire (HTA) es calculada de la siguiente expresión:

$$\mathbf{HTA = SHTA * Matriz de Volumen [ft^2]} \quad (5-4)$$

La Ecuación 5-4 es aplicada a cada capa para acercarse al área total de transferencia de calor del precalentador de aire. El resultado es entonces comparado a la información de los fabricantes y, en caso de diferencias, el factor de corrección para el área de transferencia de calor es calculado, y el valor del SHTA es ajustado.

Ajuste del coeficiente C

Después de determinar las características geométricas de la matriz de transferencia de calor del precalentador de aire, el código puede ser puesto a punto igualando el campo de datos. El proceso de puesta a punto involucra el ajuste del coeficiente C en la correlación de transferencia de calor (Eq. 5-3). Es recomendado que los datos de las pruebas del precalentador de aire sean usados para la puesta a punto. Si solo datos de operación están disponibles (medidos por instrumentación de la planta), estos deben ser usados entendiendo que las temperaturas medidas de los gases de escape y del aire por la instrumentación de la planta típicamente difieren del valor promedio del ducto que es determinado por cruzar los ductos de aire y gas en la prueba de campo. El proceso de puesta a tiempo esta comprendido de los siguientes 4 pasos:

Paso 1: Determinar el actual funcionamiento del APH.

Usar los valores medidos de las temperaturas de salida de los gases de escape y del aire y la teoría de los intercambiadores de calor ε -NTU para determinar el funcionamiento del Precalentador de aire en las condiciones actuales (prueba).

a. Calcular $T_{go,NL}$

La temperatura de los gases de escape en la salida del precalentador de aire, corregida a la condición de no-fuga, es determinada de la siguiente expresión:

$$T_{go,NL} = \delta_L C_{pa} / C_{pg} (T_{go} - T_{ai}) + T_{go} \quad (5-5)$$

donde:

δ_L Fuga de aire del conducto de aire al conducto del gas, expresado como una fracción de la razón de flujo del gas en la entrada del Precalentador de Aire. La suposición estándar es que toda la fuga de aire ocurre en el lado frío.

C_{pa} Calor específico medio del aire.

C_{pg} Calor específico medio de los gases de escape.

T_{go} Temperatura medida de entrada de los gases de escape.

T_{ai} Temperatura medida del aire de entrada.

b. Calcular la Capacidad de razón de proporción C_R

$$C_R = (T_{gi} - T_{go,NL}) / (T_{ao} - T_{ai}) \quad (5-6)$$

donde:

T_{gi} Temperatura medida de la entrada de los gases de escape

T_{ao} Temperatura medida del aire de salida.

c. Calcular la eficiencia térmica ε

$$\varepsilon = \frac{(T_{ao} - T_{ai})}{(T_{gi} - T_{ai})} \quad (5-7)$$

o

$$\varepsilon = \frac{(T_{gi} - T_{go,NL})}{[C_R (T_{gi} - T_{ai})]} \quad (5-8)$$

d. Calcular NTU

De acuerdo a la teoría de los intercambiadores de calor ε -NTU, la eficiencia térmica ε de un precalentador de aire ljunstrom de una planta de potencia típica puede ser expresada como:

$$\varepsilon = f\{NTU, C_R\}$$

donde:

NTU Medida adimensional de transferencia de calor del Precalentador de Aire

C_R Capacidad de razón de proporción, también conocida en la industria como la proporción X_R

$$C_R = \frac{C_{air}}{C_{gas}} \quad (5-9)$$

C_{air} Capacidad de la corriente de aire fluyendo a través del Precalentador de Aire.

C_{gas} Capacidad de la corriente del gas fluyendo a través del Precalentador de Aire.

La relación entre ε -NTU, y C_R para un intercambiador de calor regenerativo rotatorio puede ser aproximado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{[1 - \exp(-NTU(1 - C_R))]}{[1 - C_R \exp(-NTU(1 - C_R))]} \quad (5-10)$$

El número de unidades de transferencia, NTU puede ser determinado por la solución de la ecuación anterior para NTU.

$$NTU = \frac{\ln[(1 - \varepsilon C_R)/(1 - \varepsilon)]}{(1 - C_R)} \quad (5-11)$$

Paso 2: Determinar el funcionamiento del precalentador de aire y las temperaturas del metal usando el valor del coeficiente C para superficies de transferencia de calor nuevas y limpias.

Correr el código RPHMT usando valores medidos de temperaturas de entrada del aire y gases de escape y valores de coeficientes C de las Tablas 5-1 a la 5-3 para las superficies de transferencia de calor nuevas y limpias. Debido a las diferencias en los valores actuales y de diseño de transferencia de calor, los valores predichos de las temperaturas de los gases de la combustión y del aire en la salida del precalentador de aire diferirán de los valores medidos. Los valores predichos son usados para ajustar el valor del coeficiente C.

El código también calcula parámetros tales como la eficiencia, número de unidades de transferencia y capacidad de razón de proporción. Estos valores, sin embargo, difieren de los valores determinados de la teoría ε -NTU. Las diferencias son debidas a lo siguiente:

- o La teoría ε -NTU asume una transferencia de calor totalmente desarrollada. La región de entrada con el flujo desarrollado y transferencia de calor son tomados dentro del calculo por el código.
- o La teoría ε -NTU asume que las propiedades de los fluidos y la matriz de metal no son funciones de la temperatura. Dependencia térmica de estas propiedades son tomadas dentro del calculo por el código.

Esto es, por consiguiente, requerido que la teoría ε -NTU sea usada para convertir los resultados del código en la información de la relación proporcional de capacidad térmica, eficiencia térmica, y numero de unidades de transferencia.

a. Calcular $T_{go,NL,MTC}$

La temperatura de los gases de escape en la salida del Precalentador de Aire, corregida a la condición de no-fuga, es determinada de la siguiente expresión:

$$T_{go,NL,MTC} = \delta_L C_{pa} / C_{pg} (T_{go,MTC} - T_{ai}) + T_{go,MTC} \quad (5-12)$$

donde:

$T_{go,MTC}$ Temperatura de los gases de escape en la salida del Precalentador de aire calculada por el código de temperatura del metal.

T_{ai} Temperatura medida del aire de entrada.

b. Calcular la capacidad de razón de proporción C_R

$$C_{R,MTC} = \frac{(T_{gi} - T_{go,NL,MTC})}{(T_{ao,MTC} - T_{ai})} \quad (5-13)$$

donde:

T_{gi}	Temperatura de entrada medida de los gases de escape.
$T_{ao,MTC}$	Temperatura del aire calculada en la salida del Pre calentador de aire por el código de temperatura del metal.

c. Calcular la eficiencia térmica ε

$$\varepsilon_{MTC} = \frac{(T_{ao,MTC} - T_{ai})}{(T_{gi} - T_{ai})} \quad (5-14)$$

d. Calcular NTU

$$NTU_{MTC} = \frac{\ln[(1 - \varepsilon_{MTC} C_{R,MTC}) / (1 - \varepsilon_{MTC})]}{(1 - C_{R,MTC})} \quad (5-15)$$

Paso 3: Ajuste del valor del coeficiente C

Ajustando el valor del coeficiente C en la ecuación 1 usando la siguiente expresión:

$$C_{Ajustado} = C * \left(\frac{NTU}{NTU_{MTC}} \right) \quad (5-16)$$

Paso 4: Determinar el funcionamiento del precalentador de aire y temperaturas del metal usando el valor ajustado del coeficiente C.

Correr el código usando los valores medidos de temperaturas de entrada del aire y gases de escape y los valores ajustados de los coeficientes C. Debido a las diferencias entre la teoría ε -NTU y el código, los valores predichos de la temperatura de los gases de escape y del aire en la salida del precalentador de aire, diferirán de los valores medidos.

5.3 EL EFECTO DE FUGA DE AIRE Y FLUJOS DESVIADOS

Debido a la diferencia de presión entre el aire y los gases de escape, una parte del flujo de aire se fuga del conducto de aire al conducto de los gases de escape. Esta fuga ocurre a través de los sellos radiales en el extremo frío (CE) y el extremo caliente (HE) del precalentador de aire (APH). Similarmente, debido a la caída de presión a través del APH,

una porción de los flujos de aire y gases de escape se desvían de la matriz de metal del APH sin intercambiar ningún calor, y se mezclan con la salida de los flujos de gases de escape y de aire corriente abajo del APH. Esta desviación ocurre a través de los sellos periféricos (axiales). Los flujos desviados no pueden medirse. En la Figura 5-3 se muestra la tendencia de la fuga con respecto al tiempo de operación del precalentador de aire. La Figura 5-4 muestra un esquema de la fuga de un APH bisector. Las fugas y caminos de desviación para un precalentador de aire tri-sector son mucho más complicados comparados al tipo del bi-sector. Esto es debido a la fuga entre los flujos de aire primario y secundario (presión del aire primario que es mucho más alta que la presión del aire secundario), aire primario y gases de escape, aire secundario y gases de escape, aire desviado primario y secundario, y desviación de gases de escape. No pueden medirse estas fugas individuales y flujos desviados.

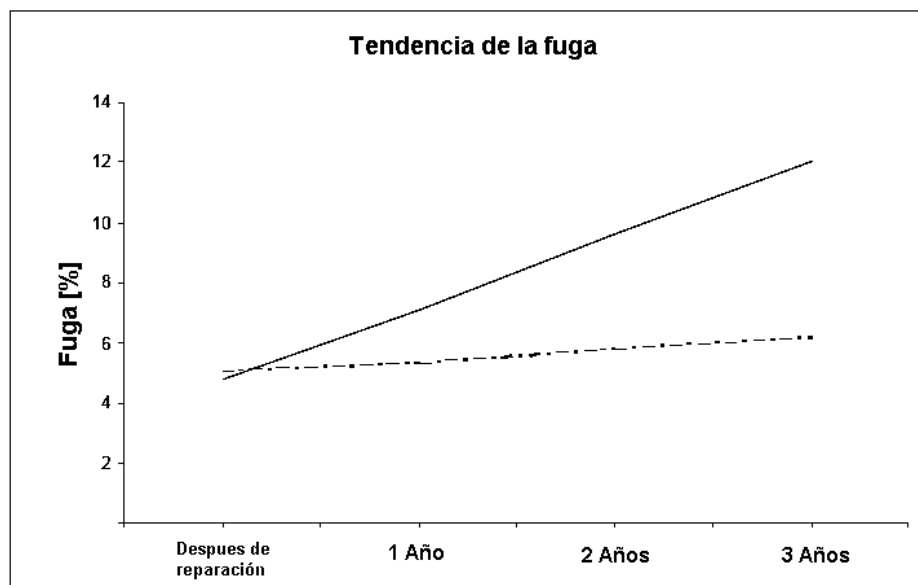


Figura 5-3. Tendencia de la fuga de aire en un APH.

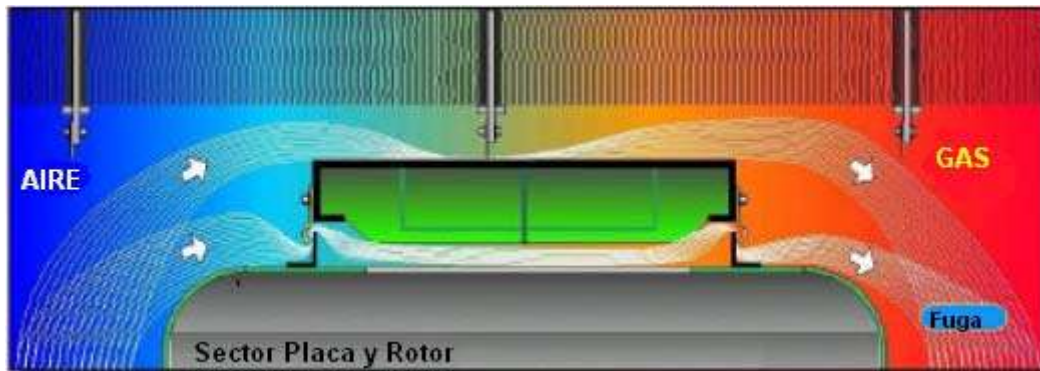


Figura 5-4. Esquema de la fuga de aire en un APH bisector.

La fuga y el flujo desviado afectan la relación proporcional de capacidad (C_R), el rendimiento del precalentador de aire y las temperaturas de metal pronosticadas. La relación proporcional de capacidad es determinada de los valores de gases de escape y las temperaturas del aire medidas en la entrada y en la salida del precalentador de aire y un valor medido de la fuga de aire del precalentador de aire. Este procedimiento estándar ASME, ignora los flujos desviados y asume que todas las fugas ocurren en la parte fría del APH. Las predicciones del código RPHMT son entonces obtenidas con este valor de la relación proporcional de capacidad. Si, debido al deterioro de los sellos del precalentador de aire, la fuga de aire del precalentador de aire y/o flujos desviados cambia ya que el código RPHMT es puesto a punto, o si el valor incorrecto de C_R se obtiene debido a medidas y otros errores, las predicciones del código RPHMT podrían ser erróneas.

Un análisis paramétrico se realizó para determinar el efecto de la fuga del precalentador de aire y flujos desviados en el funcionamiento del precalentador de aire y las temperaturas del metal. Ya que el flujo de aire total a la caldera no es afectado por la fuga y flujos de desviación, el análisis se realizó manteniendo un valor constante de flujo de aire en la salida del precalentador de aire (M_{ao}), y un valor constante de flujo de los gases de la combustión a la entrada de APH (M_{gi}). Si estos flujos no se mantienen constantes, se obtendrán resultados incorrectos.

5.3.1 EFECTO DE LA RELACION PROPORCIONAL DE CAPACIDAD

Ya que la fuga del precalentador de aire y los flujos desviados afectan la relación proporcional de capacidad, el efecto de este parámetro en el funcionamiento del

precalentador de aire y los resultados del código son analizados. El valor de C_R también es afectado por el aire que fuga de la caldera. Si la fuga de aire en el paso convectivo de la caldera aumenta, el exceso del nivel de O_2 medido en la salida del gas del economizador aumenta ya que este aire adicional no reacciona con el combustible. Para mantener constante el nivel de O_2 , el sistema de control de la caldera reduce el flujo de aire en la caldera. Esto baja el valor de C_R y afecta el funcionamiento del precalentador de aire. Recíprocamente, después de que las reparaciones son hechas a la cubierta de la caldera, y la infiltración de aire en el paso convectivo baja, el valor de C_R se restaura

De acuerdo a la teoría de ϵ -NTU de intercambiadores de calor, el funcionamiento térmico del precalentador de aire típico Ljungstrom^R de una planta de potencia es afectado por la relación proporcional de capacidad y el número de unidades de transferencia (NTU, cantidad adimensional de transferencia de calor). El efecto de C_R fue determinado variando su valor paramétricamente. La Figura 5-5 muestra el efecto de C_R en la eficiencia térmica del APH. Los resultados muestran que la eficiencia térmica aumenta si C_R se reduce. Un cambio en C_R de 0.05 del valor de diseño, resulta en un cambio de la eficiencia de aproximadamente 1%. La Figura 5-6 muestra el efecto de C_R en la temperatura de los gases de escape en la salida del APH. Si el valor de C_R disminuye, la temperatura del gas en la salida del precalentador de aire aumenta subsecuentemente menos aire está disponible para enfriamiento de los gases de escape. Un cambio en C_R de 0.05 del valor de diseño resultara en aproximadamente un cambio de 11 °C en la temperatura de salida de los gases de escape. La temperatura del aire de salida del precalentador de aire es también afectada por C_R . La Figura 5-7 muestra que la temperatura del aire en la salida del APH aumenta si C_R se reduce. Esto es debido a que una cantidad baja de flujo de aire es calentada por la misma cantidad de flujo de gases de escape. Los resultados muestran que el efecto en la temperatura en la salida del aire es mucho más pequeña comparado a la temperatura de salida del gas.

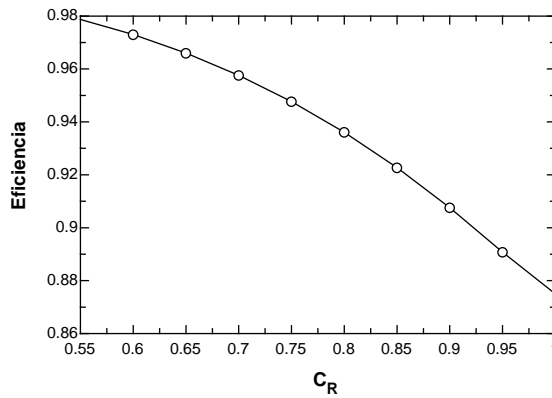


Figura 5-5. Efecto de C_R en la eficiencia del APH.

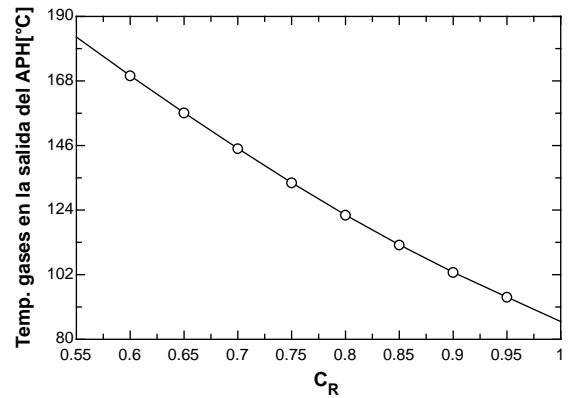


Figura 5-6. Efecto de C_R en la Temp. de los gases en la salida del APH.

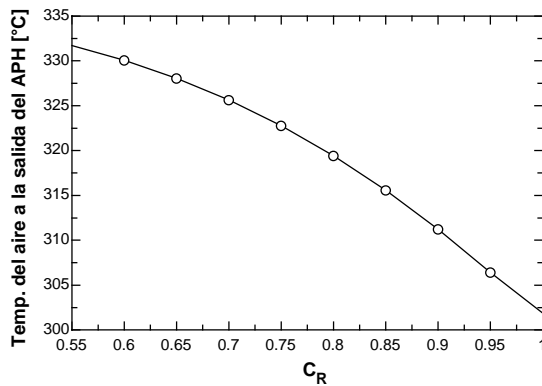


Figura 5-7. Efecto de C_R en la Temp. del aire en la salida del APH.

La temperatura mínima del metal se define como la temperatura del metal en el punto donde la matriz de metal del APH gira del ducto del aire al ducto de los gases de escape. Analizando los resultados nos muestran que C_R tiene un efecto en la localización y tamaño de la zona de deposición de los bisulfatos de amonio. Con valores altos de C_R , las zonas de deposición de los bisulfatos de amonio se extenderán hacia lo profundo de la capa CI. Si C_R disminuye, el tamaño de la zona de deposición de bisulfatos de amonio en la capa CI se acorta.

Los resultados muestran que el valor de la relación proporcional de capacidad usado en los cálculos del código tiene que ser determinado con precisión o los valores predichos del funcionamiento del precalentador de aire y temperaturas del metal y del fluido no serán correctos. Sin embargo, algunos errores en los parámetros necesarios para calcular

C_R , se propagarían en el resultado final. Por consiguiente, tener un cuidado especial es necesario cuando seleccionamos los datos para calcular el valor de C_R . También, el valor de C_R cambia con la carga y estrechez de la caldera (paso convectivo de aire de fuga). El efecto de estos parámetros en las necesidades de C_R a ser tomados en cuenta si el análisis del APH es realizado sobre un rango de condiciones de operación de la unidad.

5.3.2 EFECTO DE LA FUGA DEL APH

El efecto de la fuga de aire en el funcionamiento del APH fue determinado variando paramétricamente el valor del coeficiente de fuga del aire del APH. Esta cantidad se define como la proporción del flujo de fuga de aire total con respecto a la entrada del flujo de los gases de escape, expresado en base masa. Para un APH de eje vertical, dependiendo en la localización del cojinete del APH, la mayoría de la fuga ocurre en el CE o HE. En el caso donde la mayoría de las fugas de aire ocurren en el extremo frío, la relación proporcional de capacidad permanecerá constante y la fuga de aire solo afectará la temperatura de salida de los gases de escape (T_{go}). El valor de la temperatura de salida de los gases corregida para la fuga ($T_{go,NL}$), sin embargo, permanecerá constante. El funcionamiento térmico del APH no será afectado. Por consiguiente, este caso no se analizó. En caso de que donde la mayoría de las fugas de aire ocurran en el extremo caliente, la relación proporcional de capacidad y el funcionamiento del APH serán afectados por la fuga de aire.

En la Figura 5-8 se muestra el efecto de la fuga del APH en la relación proporcional de capacidad. Se varió el coeficiente de fuga en un rango de 0 a 20%. Los cambios en la fuga del APH durante el funcionamiento normal del APH, sin embargo, son bajos. Si las fugas de aire aumentan, la C_R aumenta. Este aumento es más grande para los precalentadores de aire verticales donde la mayoría de la fuga ocurre en el HE comparado con los precalentadores horizontales donde la fuga CE/HE = 2. En la Figura 5-9 se muestra el efecto de la fuga de aire en la eficiencia. Los resultados muestran que la eficiencia disminuye si la fuga del APH aumenta. Esto se debe al aumento de la C_R . La Figura 5-10 muestra la variación de la temperatura de salida del APH de los gases de escape con la fuga del APH. La temperatura del gas de salida del APH disminuye si la fuga aumenta. La Figura 5-11 muestra el efecto de la fuga del APH en la temperatura de salida del aire del APH. Los resultados muestran que T_{ao} disminuye si la fuga aumenta.

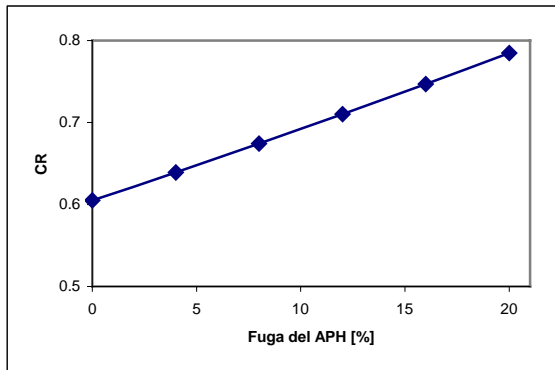


Figura 5-8. Efecto de la fuga del APH en el C_R .

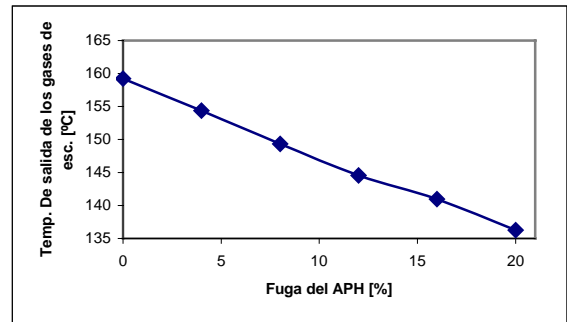


Figura 5-10. Efecto de la fuga del APH en la temperatura de salida de los gases de escape.

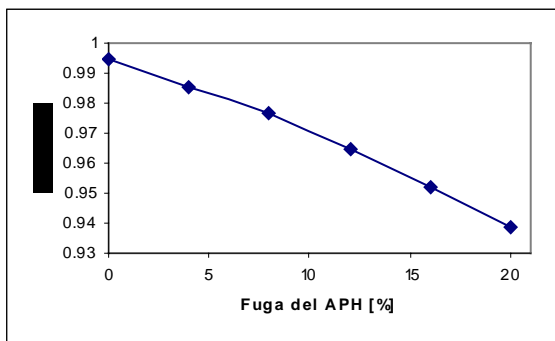
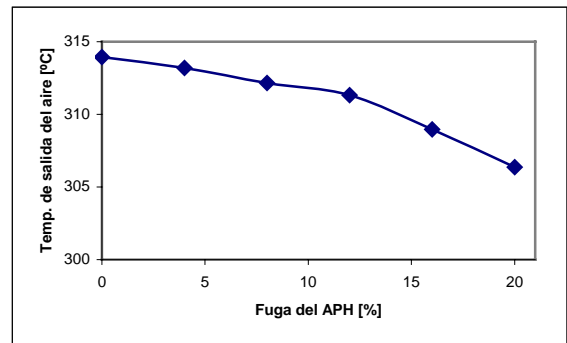


Figura 5-9. Efecto de la fuga del APH en la eficiencia del APH.



5-11. Efecto de la fuga del APH en la temperatura de salida del aire.

La Figura 5-12 muestra el efecto de la fuga del APH en la temperatura del metal. Los resultados muestran que el perfil de temperatura del metal tiende a hacerse mas recta y la temperatura del metal disminuye si la fuga de aire aumenta. La disminución de la temperatura del metal con el aumento en la fuga del APH, es sin embargo pequeña. Los resultados muestran que un aumento en la fuga del APH de 10 a 15% aumentara el tamaño de la zona de formación de los ABS aproximadamente 1". Además, las temperaturas del metal, predecidas por el código, son relativamente poco dependientes de los cambios en la fuga del APH. La Figura 5-13 muestra el efecto de la fuga del APH en la temperatura del fluido. Los resultados mostrados son impactados de manera similar a los de la temperatura del metal.

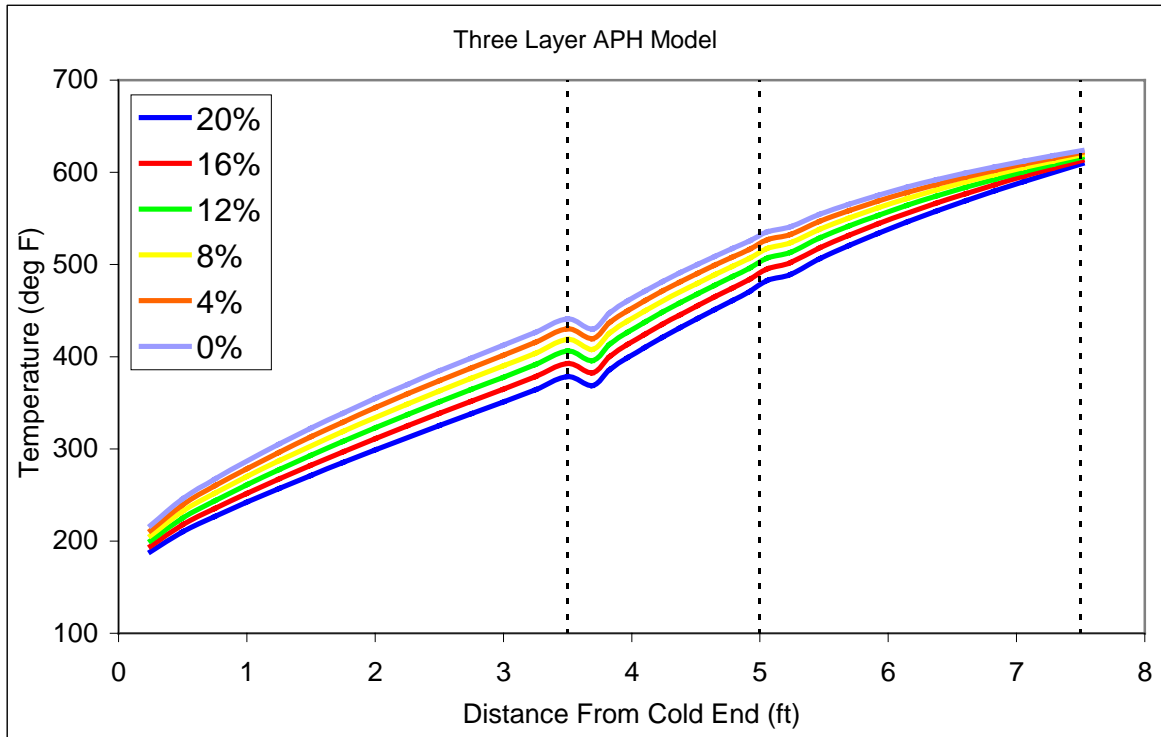


Figura 5-12. Efecto de la fuga del APH en la temperatura del metal.

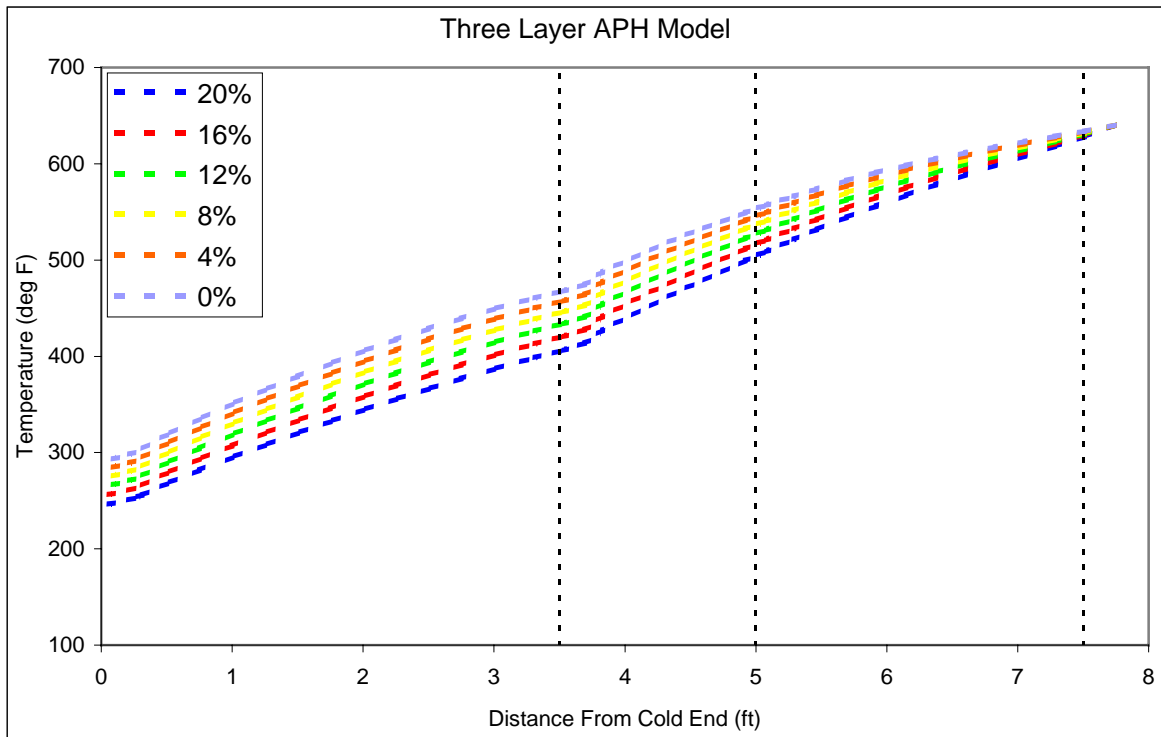


Figura 5-13. Efecto de la fuga del APH en la temperatura del fluido.

Analizando los resultados nos muestran que el aumento en la fuga del APH afecta poco a las temperaturas del metal y del fluido. Por consiguiente, el ataque de la deposición de los ABS y el tamaño de la zona de la deposición de los ABS se predecirá con precisión incluso con los datos inciertos de fuga de aire del APH.

5.3.3 EFECTO DE LOS FLUJOS DESVIADOS DE AIRE Y GAS

El efecto de los flujos desviados de aire y gas en el funcionamiento del APH y en las temperaturas del metal fue determinado variando el valor de los coeficientes de desviación del aire y gas paramétricamente. El coeficiente de desviación se define como la proporción del flujo de desviación total (aire o gases de escape) al flujo de la entrada correspondiente (aire o gases de escape), expresado en base masa. Fue supuesto que el aumento en los flujos desviados de aire y de gas es el mismo y simultáneo, es decir, si el flujo de desviación de aire aumenta de 2 a 3 por ciento, el flujo de desviación de gas también aumenta en la misma cantidad. Esto es porque los sellos del APH se desgastan uniformemente a lo largo de la periferia del APH. El valor del coeficiente de desviación fue variado de 0 a 15 por ciento. Ya que los flujos desviados no pueden medirse, éstos tienen que ser estimados. Valores típicos usados en los cálculos están en el rango de 2 a 3 por ciento. Estos son basados en estimaciones de ingeniería y evidencia de campo.

El efecto de los flujos desviados de aire y gas en la relación proporcional de capacidad se muestra en la Figura 5-14. Los resultados muestran que la C_R es muy débilmente afectada por la magnitud de estos flujos. La Figura 5-15 muestra el efecto de los flujos desviados en la eficiencia del precalentador de aire. Como se esperaba de los resultados de C_R , este parámetro también no es casi afectado por la magnitud de los flujos desviados de aire y de gas. En la Figura 5-16 se muestra la temperatura de salida del precalentador de aire de los gases de escape como una función de los flujos desviados de aire y gas. La temperatura de salida de los gases del APH aumenta si los flujos desviados del aire y gas aumentan. Esto es debido al mezclado de la corriente desviada de gases calientes con los gases de escape más fríos en la salida de los gases de escape del APH. El efecto de los flujos desviados en la temperatura de salida del aire del APH se muestra en la Figura 5-17. Los resultados muestran que T_{ao} disminuye si los flujos desviados de aire y gas aumentan. Esto es debido a la mezcla de la corriente desviada del aire frío con el aire caliente en la salida del aire del APH.

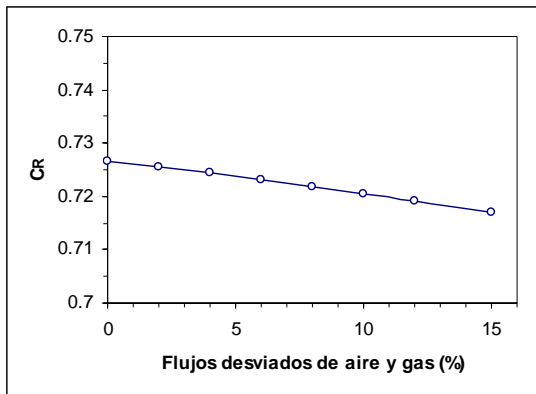
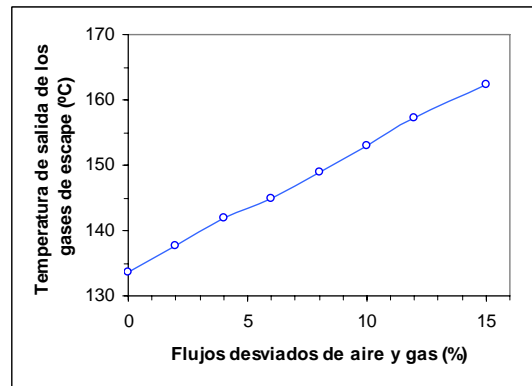
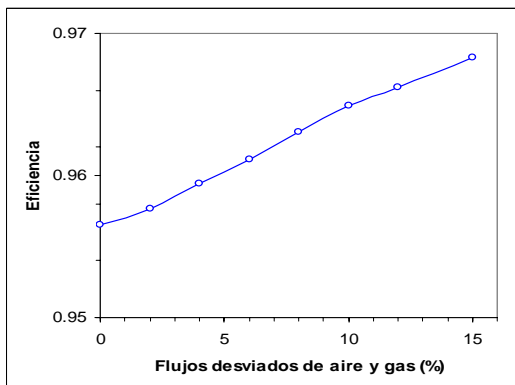


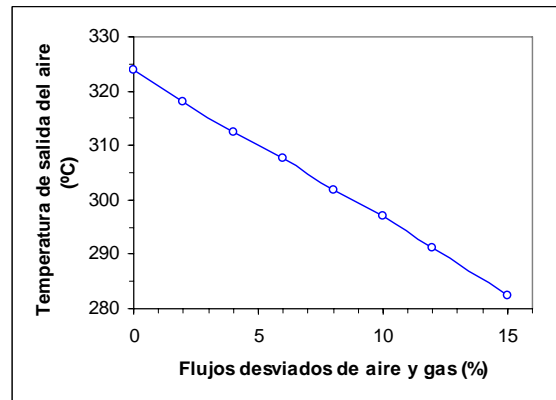
Figura 5-14. Efecto de los flujos desviados en C_R .



5-16. Efecto de los flujos desviados en la temperatura de salida de los gases de escape.



5-15. Efecto de los flujos desviados en la eficiencia del APH.



5-17. Efecto de los flujos desviados en la temperatura de salida del aire.

En las Figuras 5-18 a la 5-21 se muestra el efecto de los flujos desviados de aire y gas en las temperaturas del metal y del fluido respectivamente. Los resultados nos muestran que la magnitud de los flujos desviados de aire y gas tienen un efecto muy pequeño en las temperaturas del metal y del fluido. Esto es debido a que C_R también es muy débilmente afectado por estos parámetros. Como la zona de deposición depende de las temperaturas del metal y el fluido el ataque de los bisulfatos de amonio y el tamaño de la zona de deposición virtualmente no son afectados por los flujos desviados de aire y gas.

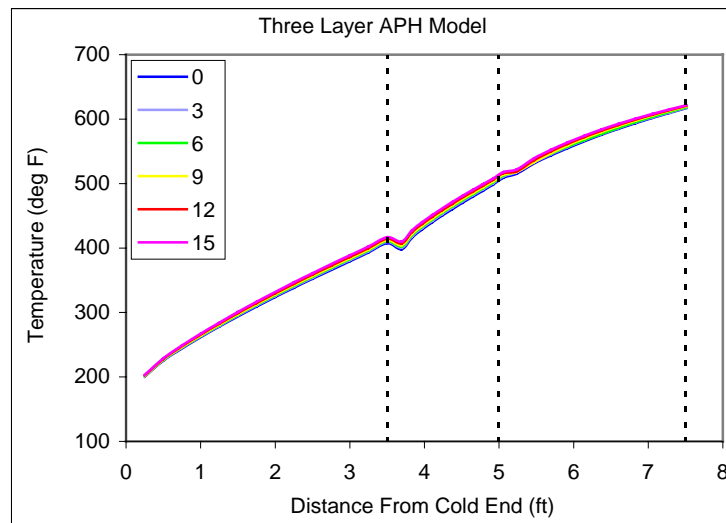


Figura 5-18. Efecto de los flujos desviados en la temperatura mínima del metal.

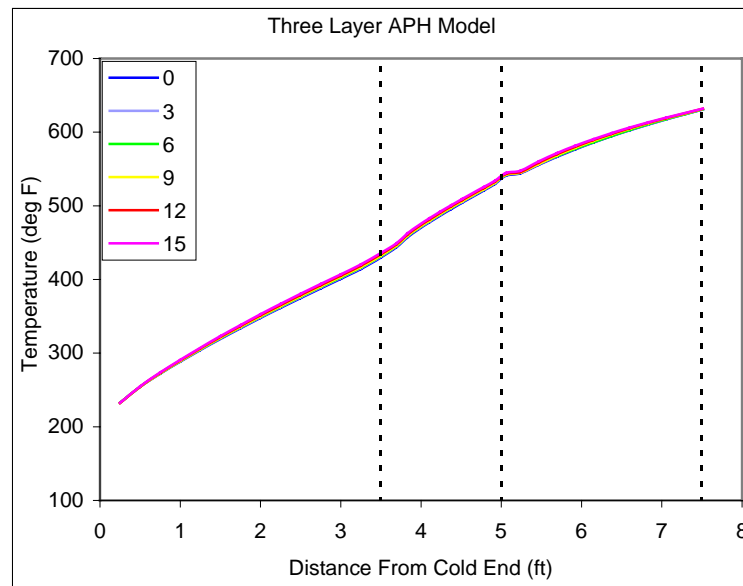


Figura 5-19. Efecto de los flujos desviados en la temperatura máxima del metal.

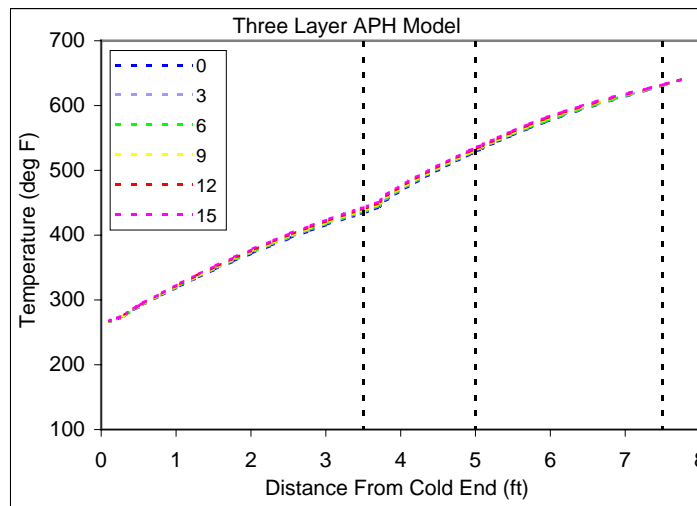


Figura 5-20. Efecto de los flujos desviados en la temperatura mínima del fluido.

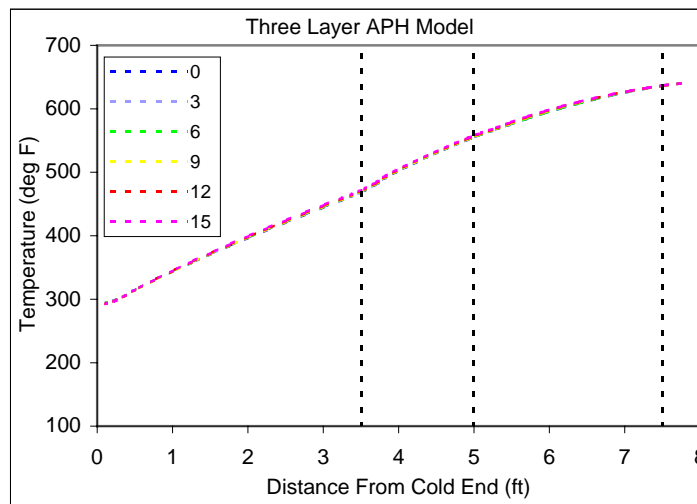


Figura 5-21. Efecto de los flujos desviados en la temperatura máxima del fluido.

Analizando el valor del coeficiente de desviación de flujo de gas cuando es constante mientras que el valor del coeficiente de desviación de flujo del aire es variado. Los resultados muestran que para el coeficiente de desviación de flujo de aire de 5% mas alto (por ejemplo: el coeficiente de desvío de flujo de aire = 2%, el coeficiente de desvío de flujo de gas = 7%), la temperatura del metal es aproximadamente 8 °C más alta y la temperatura del fluido es 11 °C mas alta. Esto resultará aproximadamente en 2" de error prediciendo la zona de ataque de la deposición de los ABS. La diferencia de 5% entre los coeficientes de desviación de aire y gas, sin embargo, es irrealmente alto. Se espera que

los dos coeficientes de desvío sean los mismos dentro de un pequeño porcentaje de cada uno. En el caso de una mas real diferencia de dos por ciento entre los coeficientes de desvío (con el desvío de aire siendo más alto comparado al desvío de gas), la temperatura del metal predicha será aproximadamente 3 °C más alta, resultando en aproximadamente 1" de error en la predicción de la zona de ataque de la deposición de los ABS. La temperatura del fluido predicha será aproximadamente 5.5 °C más alta.

Los resultados del análisis nos muestran, las predicciones exactas de las temperaturas del metal y del fluido son posibles incluso con información incierta sobre los flujos desviados de aire y gas. Virtualmente los perfiles de temperatura del metal y del fluido son idénticos a los predichos usando valores de los flujos de desviación en un rango razonable.

5.4 MODIFICACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Con los datos y las expresiones obtenidas del análisis termodinámico, podemos realizar modificaciones al modelo APH con el propósito de obtener la distancia óptima de la zona de deposición de los bisulfatos de amonio desde el extremo frío del precalentador de aire. Primeramente cambiando la relación para obtener la temperatura inicial de formación utilizada por el código por la expresión obtenida en el análisis termodinámico. Y ajustando los valores de las superficies de transferencia de calor.

Con estas modificaciones al software obtenemos el comportamiento de la zona de deposición en el precalentador de aire variando las condiciones de operación del APH. En las paginas siguientes se presentan gráficamente el comportamiento de la zona de deposición de acuerdo a los cambios realizados en las condiciones de operación.

La temperatura de entrada del aire se vario parametricamente de 122-170 °F (Figuras 5-22 a 5-27). El resultado obtenido es que la zona de deposición se acerca al final del extremo frío del APH si la temperatura de entrada del aire aumenta. De estos resultados observamos que la temperatura de entrada del aire tiene un efecto relativamente importante en la posición de la zona de deposición. Si aumentamos la temperatura en un rango de 10 °F la zona de deposición se desplaza hacia el final de lado frío del APH aproximadamente 1".

Variación de la temperatura de entrada del aire.

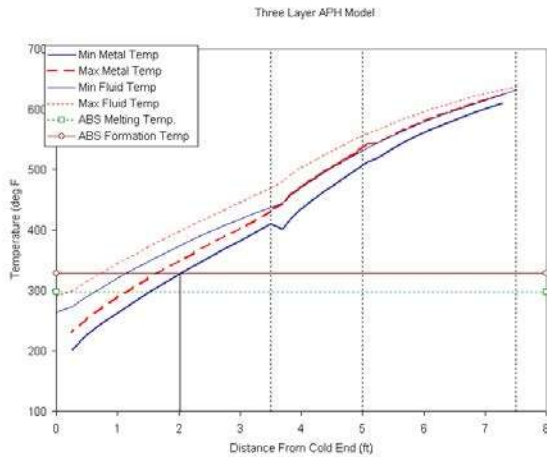


Figura 5-22. Con temperatura de 122 °F.

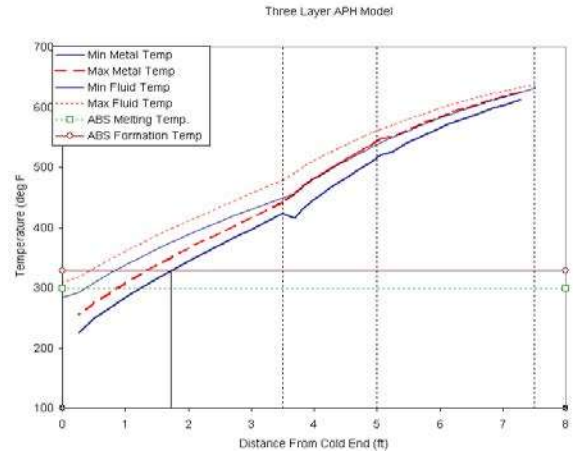


Figura 5-25. Con temperatura de 150 °F.

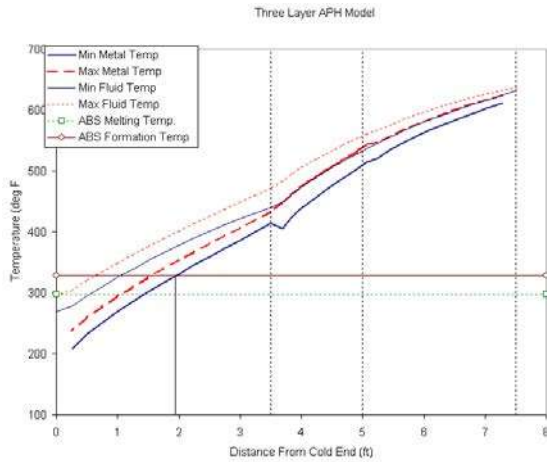


Figura 5-23. Con temperatura de 130 °F.

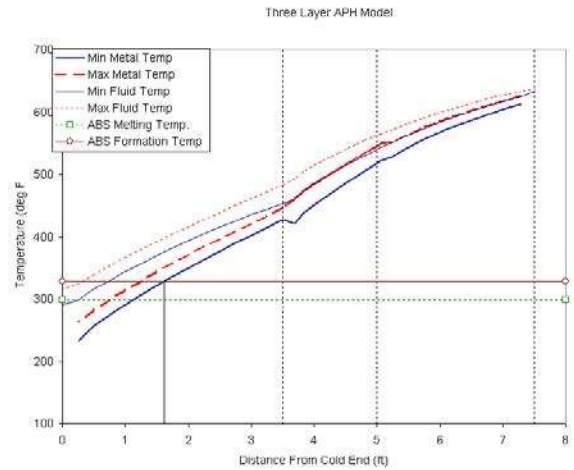


Figura 5-26. Con temperatura de 160 °F.

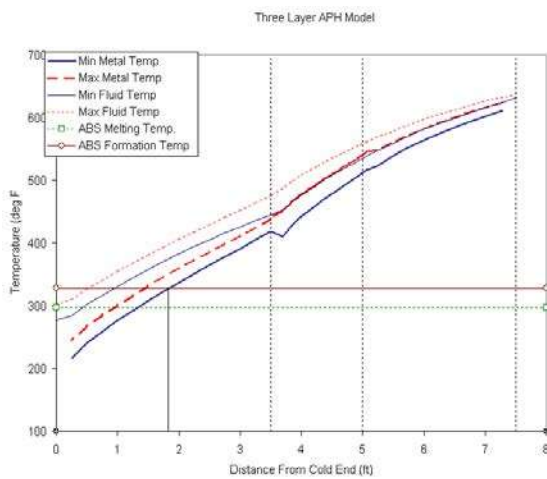


Figura 5-24. Con temperatura de 140 °F.

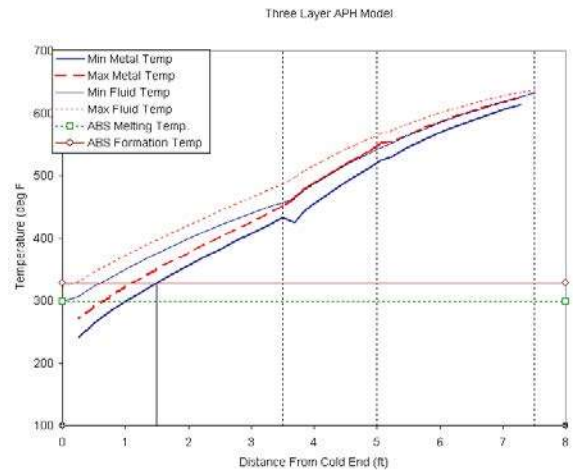


Figura 5-27. Con temperatura de 170 °F.

Variación de la humedad del aire de entrada.

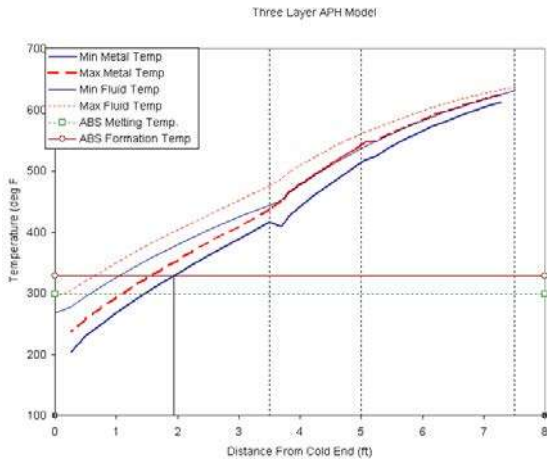


Figura 5-28. Con humedad de 0%.

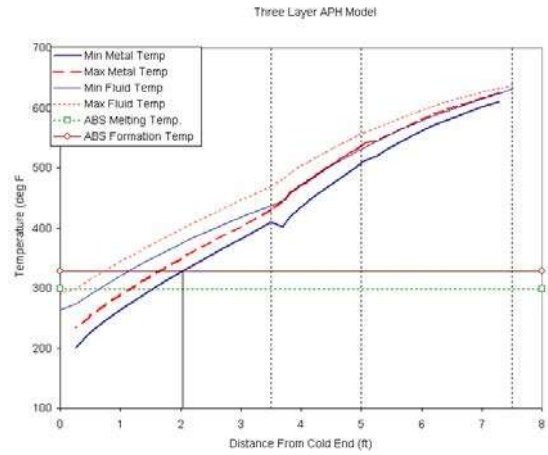


Figura 5-31. Con humedad de 3%

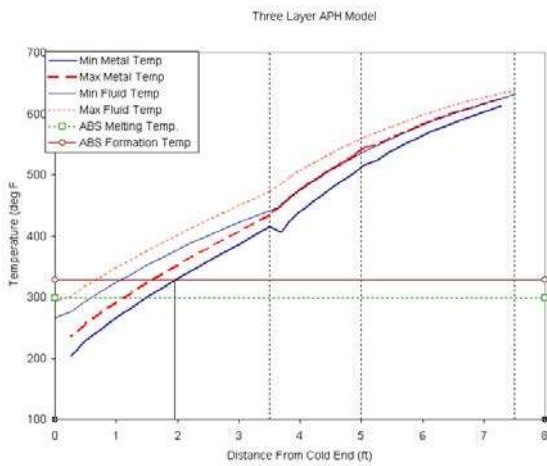


Figura 5-29. Con humedad de 1%

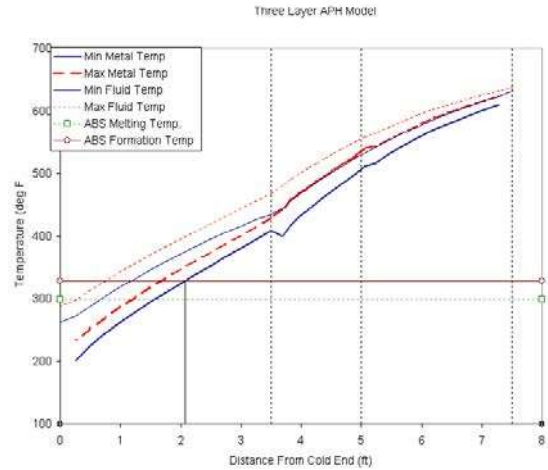


Figura 5-32. Con humedad de 4%

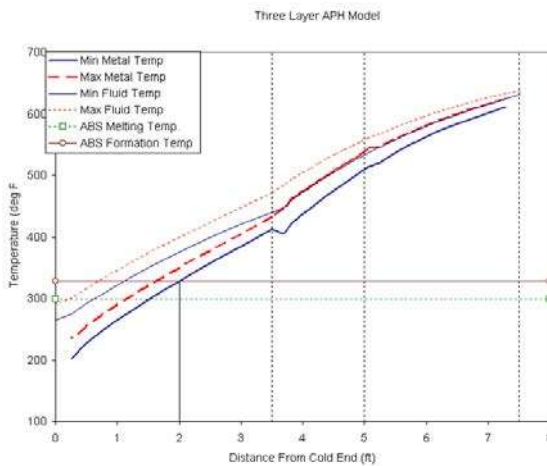


Figura 5-30. Con humedad de 2%.

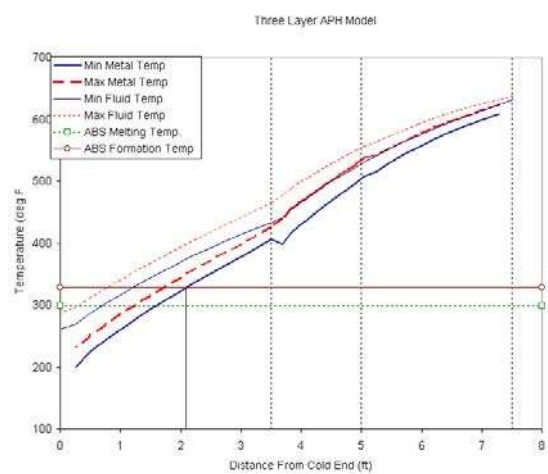


Figura 5-33. Con humedad de 5%.

Variación de la velocidad de rotación.

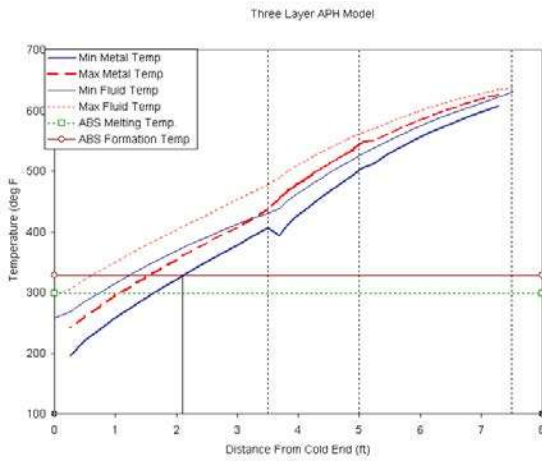


Figura 5-34. Con velocidad de 1.5 r.p.m.

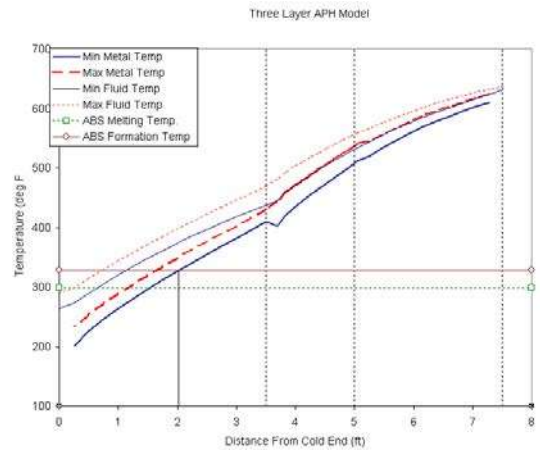


Figura 5-37. Con velocidad de 2.18 r.p.m.

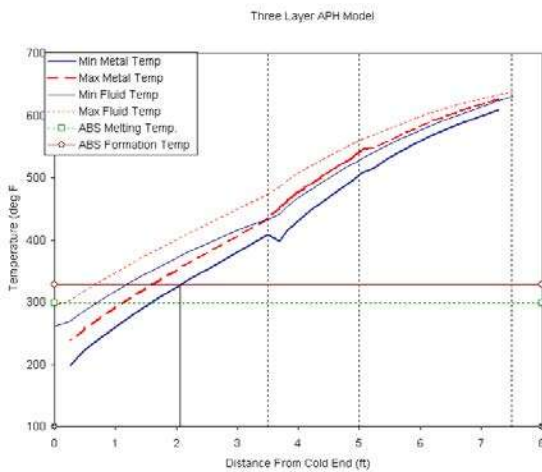


Figura 5-35. Con velocidad de 1.7 r.p.m.

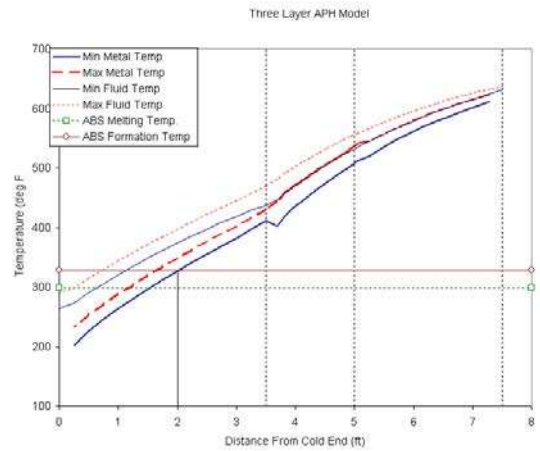


Figura 5-38. Con velocidad de 2.2 r.p.m.

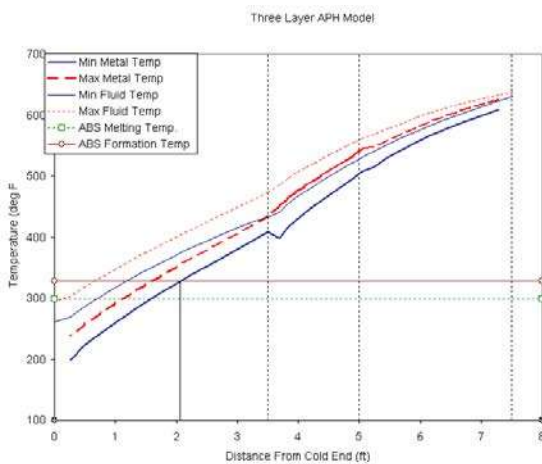


Figura 5-36. Con velocidad de 2 r.p.m.

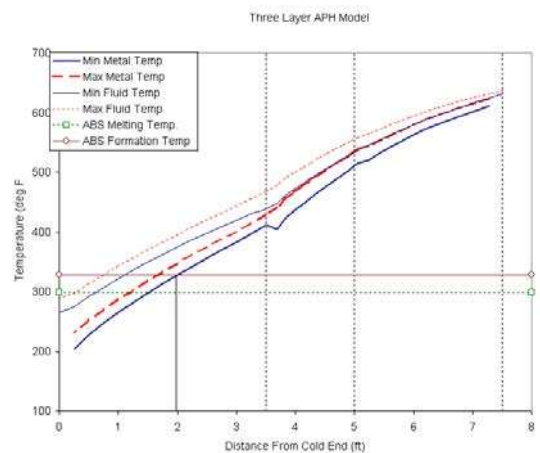


Figura 5-39. Con velocidad de 2.5 r.p.m.

Variación del SO₃ en los gases de la combustión

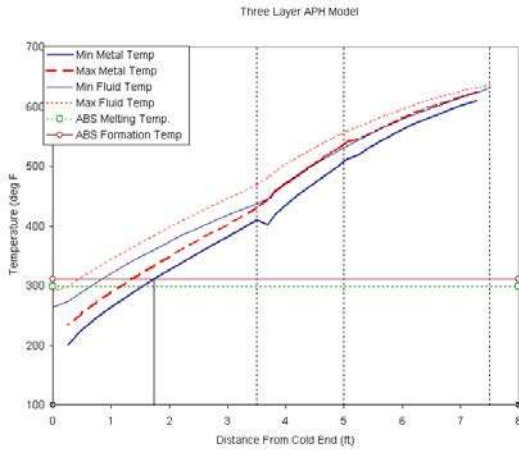


Figura 5-40. Con concentr. de SO₃ de 2 ppm.

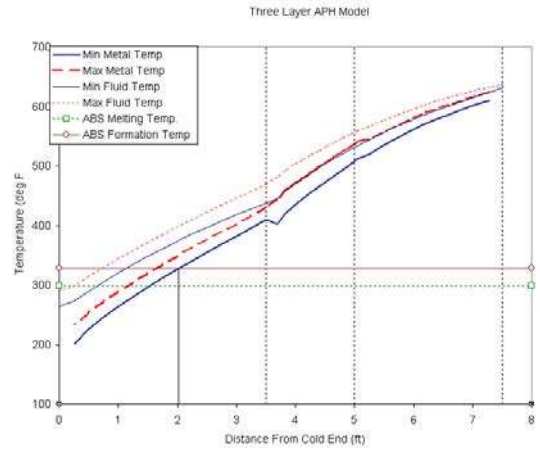


Figura 5-43. Con concentr. de SO₃ de 8 ppm.

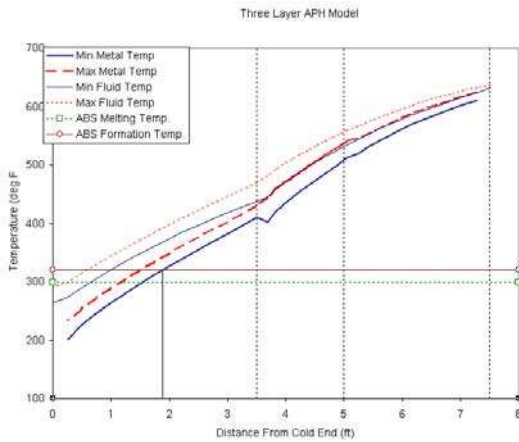


Figura 5-41. Con concentr. de SO₃ de 4 ppm.

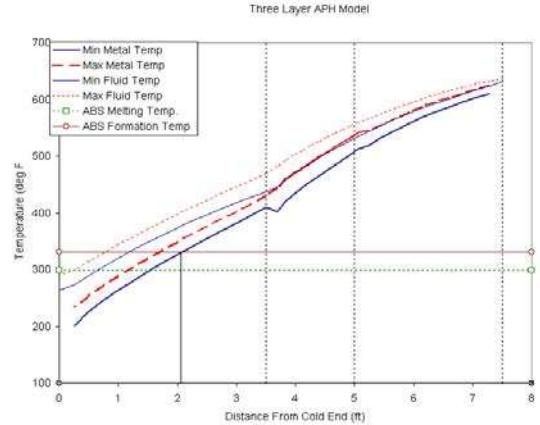


Figura 5-44. Con concentr. de SO₃ de 10 ppm.

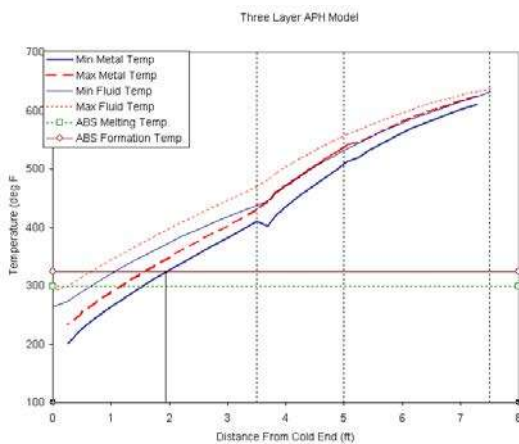


Figura 5-42. Con concentr. de SO₃ de 6 ppm.

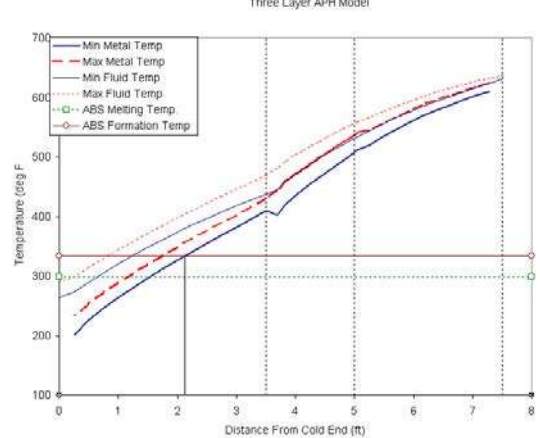


Figura 5-45. Con concentr. de SO₃ de 12 ppm.

Variación del NH₃ en los gases de la combustión

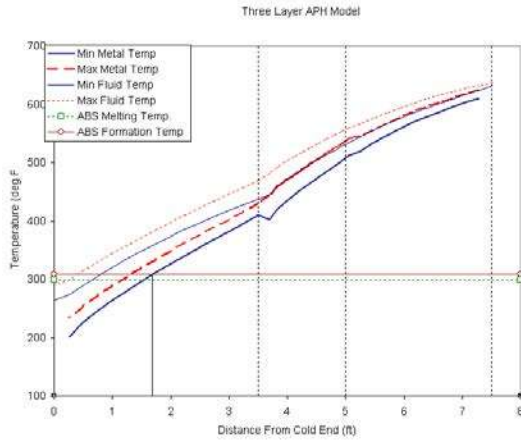


Figura 5-46. Con concent. de NH₃ de 2 ppm.

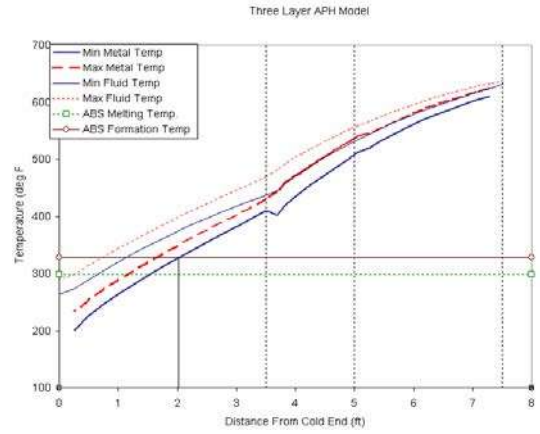


Figura 5-49. Con concent. de NH₃ de 8 ppm.

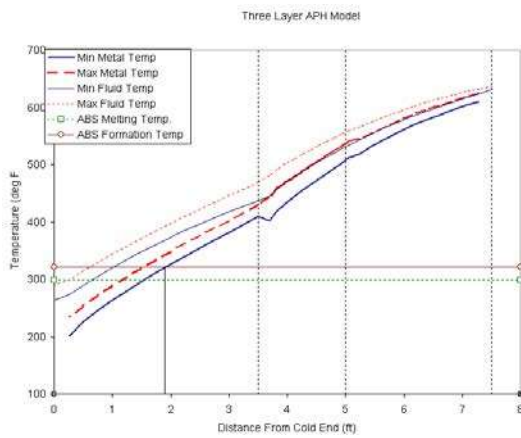


Figura 5-47. Con concent. de NH₃ de 4 ppm.

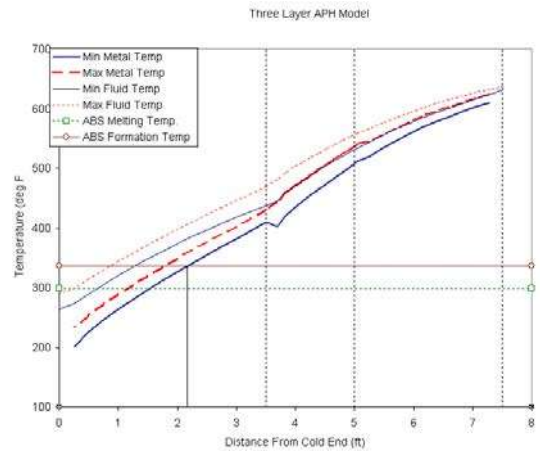


Figura 5-50. Con concent. de NH₃ de 10 ppm.

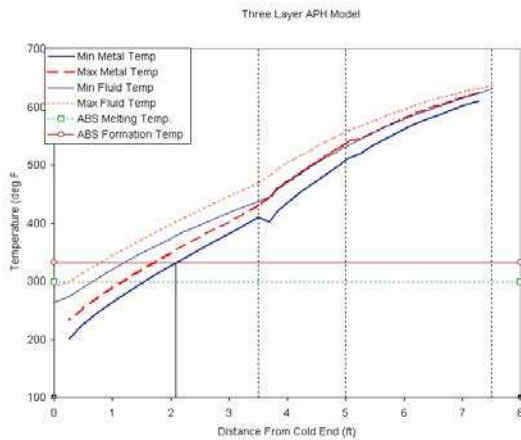


Figura 5-48. Con concent. de NH₃ de 6 ppm.

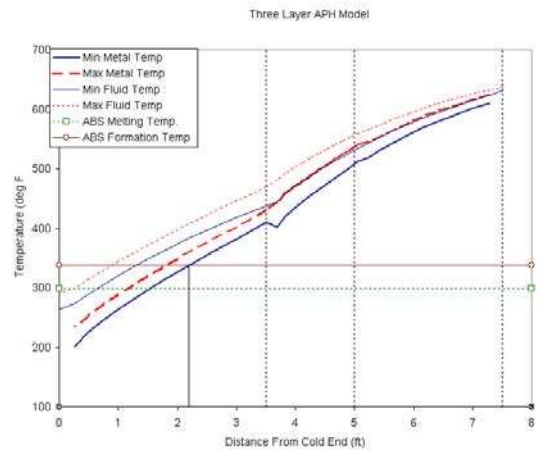


Figura 5-51. Con concent. de NH₃ de 12 ppm.

Como resultado obtenemos un comportamiento que nos permitirá predecir la formación de los bisulfatos de amonio en base a los parámetros de operación del precalentador de aire y obtener las condiciones más favorables para la deposición de los bisulfatos de amonio.

Las Figuras de la 5-22 a la 5-27 muestran la distancia desde el final del lado frío del APH de la zona de deposición variando parametricamente la temperatura de entrada de aire.

Las Figuras de la 5-28 a la 5-33 muestran la distancia desde el final del lado frío del APH de la zona de deposición variando parametricamente la humedad del aire de entrada de aire. La humedad del aire se vario parametricamente de 0-5%. El resultado obtenido es que la zona de deposición se aleja del final del extremo frío del APH si la humedad del aire aumenta. De estos resultados observamos que la humedad del aire tiene un efecto relativamente pequeño en la posición de la zona de deposición. Si aumentamos la humedad en un rango de 5% la zona de deposición se desplaza hacia el final de lado frío del APH aproximadamente 1".

Las Figuras de la 5-34 a la 5-39 muestran la distancia desde el final del lado frío del APH de la zona de deposición variando parametricamente la velocidad de rotación del APH. La velocidad del aire se vario en un rango de 1.5-2.5 r.p.m. El resultado obtenido es que la zona de deposición se acerca al final del extremo frío del APH si la velocidad aumenta. De estos resultados observamos que la velocidad de rotación tiene un efecto relativamente pequeño en la posición de la zona de deposición. Si aumentamos la velocidad 1 r.p.m. la zona de deposición se desplaza hacia el final de lado frío del APH aproximadamente 1".

Las Figuras de la 5-40 a la 5-45 muestran la distancia desde el final del lado frío del APH de la zona de deposición variando parametricamente la concentración de SO_3 en la entrada del APH. La concentración se vario en un rango de 2-12 ppm. El resultado obtenido es que la zona de deposición se aleja del final del extremo frío del APH si la composición de SO_3 aumenta. De estos resultados observamos que la composición de SO_3 tiene un efecto importante en la posición de la zona de deposición. Si disminuimos la composición de SO_3 en los gases de escape la zona de deposición se desplaza hacia el final de lado frío del y la zona de deposición se reduce. Esto es debido a que la

composición de SO_3 en los gases de escape impacta directamente en las temperaturas del metal y del fluido y en la temperatura inicial de formación de los ABS.

Las Figuras de la 5-46 a la 5-51 muestran la distancia desde el final del lado frío del APH de la zona de deposición variando parametricamente la concentración de NH_3 en la entrada del APH. La concentración se vario en un rango de 2-12 ppm. El resultado obtenido es que la zona de deposición se aleja del final del extremo frío del APH si la composición de NH_3 aumenta. De estos resultados observamos que la composición de NH_3 tiene un efecto importante en la posición de la zona de deposición. Si disminuimos la composición de NH_3 en los gases de escape la zona de deposición se desplaza hacia el final de lado frío del y la zona de deposición se reduce. Esto es debido a que la composición de NH_3 en los gases de escape impacta directamente en las temperaturas del metal y del fluido y en la temperatura inicial de formación de los ABS.

En las Figuras de la 5-52 a la 5-60 se resume el comportamiento de la zona de deposición de los ABS debido a los cambios operativos del APH. Los resultados de esta Figuras nos muestran que los parámetros de operación que afectan más la posición de la zona de deposición de los ABS son; la temperatura de entrada del aire, la composición del SO_3 en la entrada de los gases de escape y la composición de NH_3 en la entrada de los gases de escape.

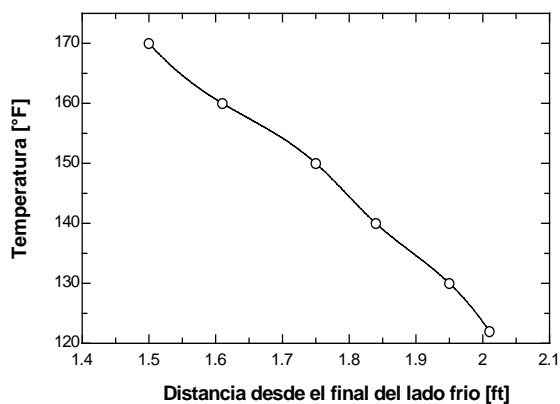


Figura 5-52. Comportamiento de la zona de deposición variando parametricamente la temperatura.

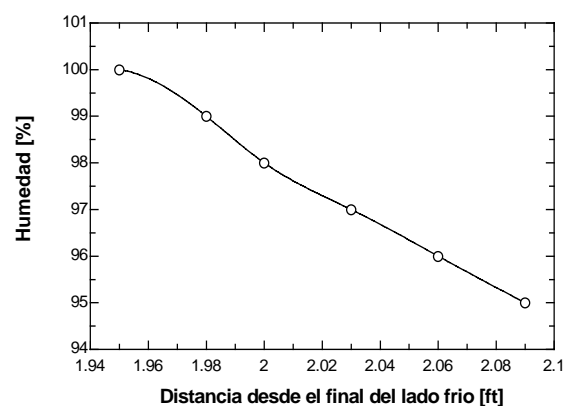


Figura 5-53. Comportamiento de la zona de deposición variando parametricamente la humedad.

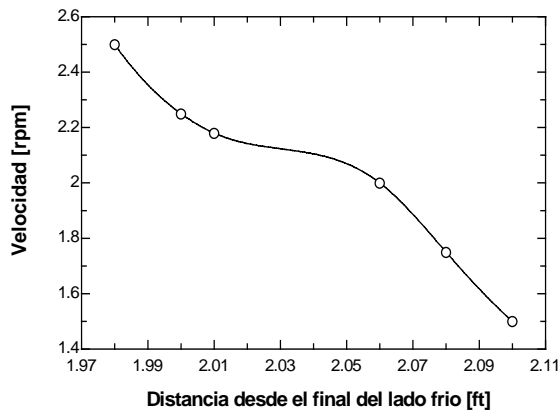


Figura 5-54. Comportamiento de la zona de deposición variando la velocidad de giro.

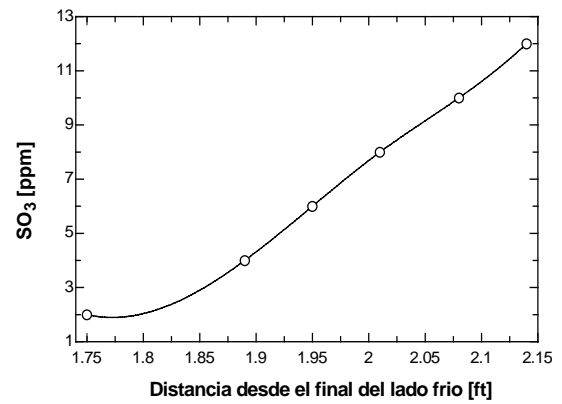


Figura 5-55. Comportamiento de la zona de deposición variando parametricamente la composición del SO₃ en los gases.

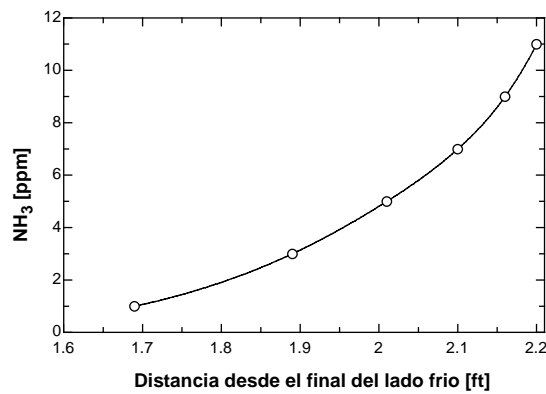


Figura 5-56. Comportamiento de la zona de deposición variando parametricamente la composición de NH₃ en los gases.

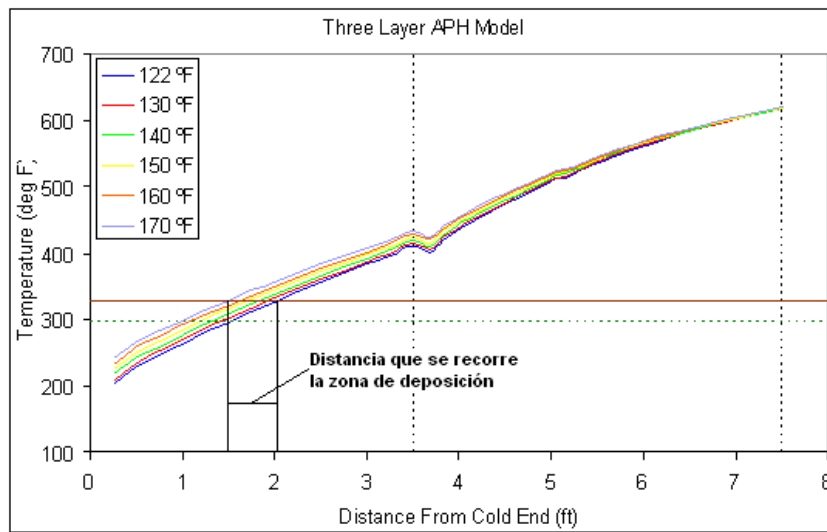


Figura 5-57. Resumen de la variación de la temperatura de entrada del aire

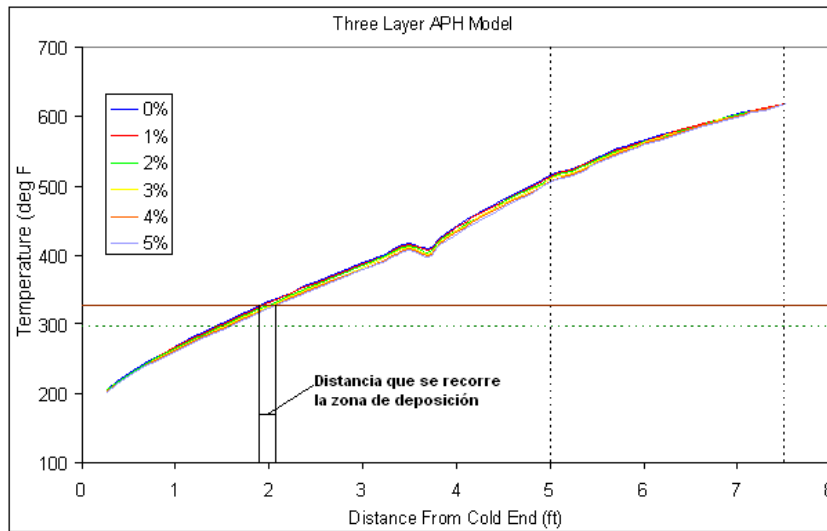


Figura 5-58. Resumen de la variación de la humedad.

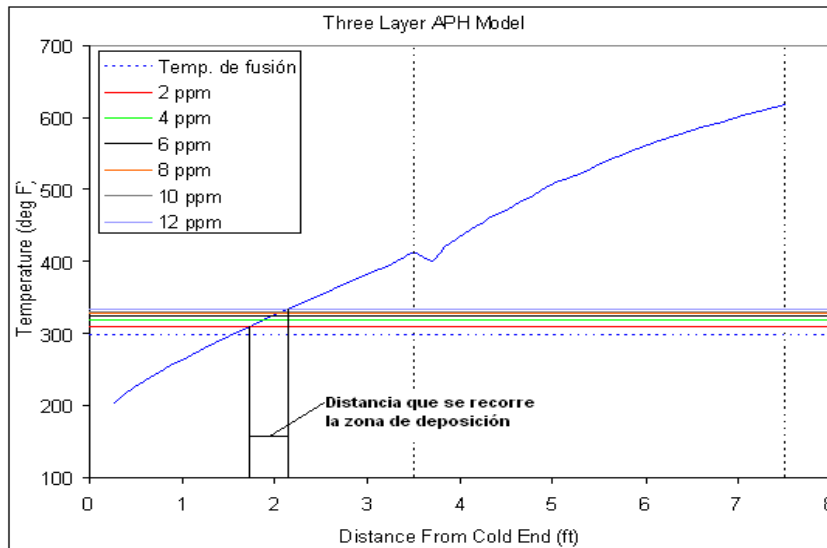


Figura 5-59. Resumen de la variación de SO₃.

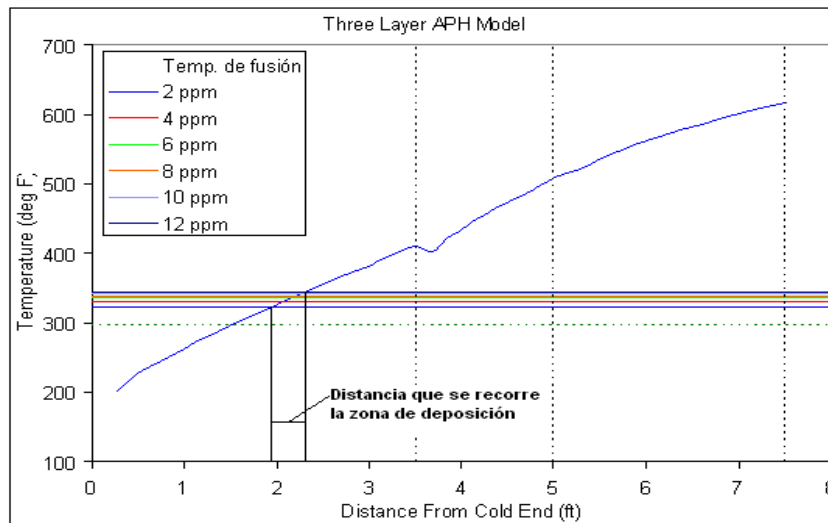


Figura 5-60. Resumen de la variación de NH₃.

Como resultado final y tomando los parámetros de funcionamiento que afectan más la posición de la zona de deposición de los ABS, modificamos las condiciones de operación de la siguiente manera: Variamos la temperatura de entrada del aire 20 °F que es un aumento considerable, la humedad y la velocidad de rotación las mantenemos constantes y la composición de NH₃ y SO₃ en los gases de escape de 4 ppm y 2 ppm respectivamente, esta consideración la hacemos de acuerdo a la literatura consultada de composiciones de gases de escape.

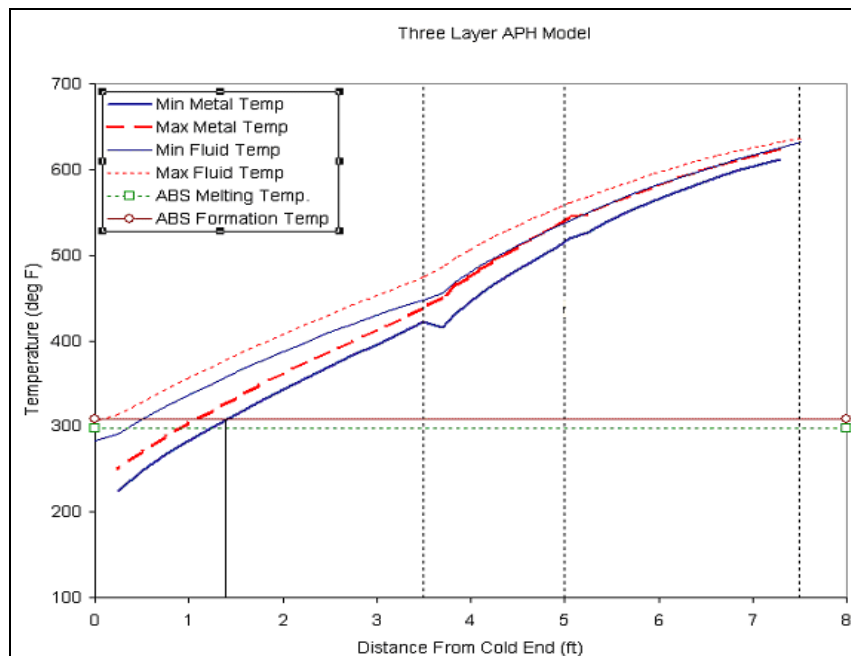


Figura 5-61. Resultado de la variación en conjunto de los parámetros de operación del APH.

CONCLUSIONES

El ensuciamiento de los precalentadores de aire es debido en parte a la formación de bisulfatos de amonio, que son a causa de utilizar dispositivos para el control de NO_x tales como el SCR y el SNCR en las plantas de potencia que queman combustibles fósiles. Estos dispositivos están basados en la inyección de amoníaco, este compuesto se mezcla con el tritóxido de Azufre generado en la combustión de carbón, para formar los bisulfatos de amonio.

Existen numerosos sistemas alternativos para reducir las emisiones de NO_x (que indirectamente contribuyen a la generación de NH_4HSO_4 debido a la utilización de catalizadores) y SO_2 (que es el compuesto que genera SO_3 al oxidarse con el oxígeno que no reacciona en la combustión). Pero la mayoría de estos sistemas son instalados después de precalentador de aire los cuales para nuestro problema son intrascendentes. Un número pequeño de estos sistemas son implementados en los procesos de combustión, pero su alto costo inicial no permite a plantas generadoras relativamente viejas implementarlos en el proceso. Estas razones nos indican que el problema del ensuciamiento del precalentador de aire se pudiera atacar desde las condiciones de operación, diseño y la composición de los gases de escape.

Existe variabilidad en la literatura con respecto a la constante de equilibrio para los ABS. Las temperaturas de formación de los ABS son calculadas del equilibrio termodinámico. Los resultados del equilibrio termodinámico nos muestran una diferencia entre los valores obtenidos con respecto a los de otros investigadores. Las temperaturas iniciales de formación estimadas en este estudio son ≈ 40 °C menos para el NH_4HSO_4 que las obtenidas por investigadores japoneses. La causa posible es que se omitiera la reacción del amoníaco con el ácido sulfúrico. Esta reacción es importante por que en el rango de temperatura de formación de los ABS, arriba del 90% de SO_3 que esta presente en la entrada del precalentador de aire se ha convertido en vapor de H_2SO_4 . Esto tiende a bajar las temperaturas de formación de los ABS ya que hay menos SO_3 disponible para la reacción. Por consiguiente la reacción que forma el NH_4HSO_4 es la que involucra al NH_3 con el H_2SO_4 , que tiene un cambio de energía libre más bajo y por consiguiente ocurre a una más baja temperatura.

Como la temperatura inicial de formación depende de la concentración de NH_3 y SO_3 , Es importante que la relación NH_3/SO_3 se a mayor a la unidad para propiciar la generación de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que ocurre a temperaturas más altas y nos reduce la cantidad de SO_3 disponible para reaccionar y formar NH_4HSO_4 . Sin embargo, si suficiente SO_3 permanece disponible para forma ABS y después de la formación de los ABS (por ejemplo, si el SO_3 inicial es significativamente mas alto que el NH_3), el ensuciamiento tradicional de ácido-sulfúrico puede ocurrir y extenderse cerca al extremo frío del APH.

Los resultados del estudio este estudio muestran que la relación proporcional de capacidad es el parámetro más importante que afecta el funcionamiento del APH. Se necesita tener un especial cuidado cuando se seleccionan los datos y se calcula el valor de C_R . Ya que el valor de C_R cambia con la carga, y estrechez de la caldera, el efecto de estos parámetros en las características de C_R deben ser tomados en cuenta si el análisis del APH es realizado sobre un rango de condiciones de operación de la unidad.

Los valores de las temperaturas del metal y del fluido, por el código de RPHMT, son poco dependientes de la fuga de aire en el APH. Por consiguiente, la deposición de los ABS y el tamaño de la zona de la deposición de los ABS se predecirán con precisión incluso con datos inciertos de la fuga de aire en el APH. Semejantemente, pueden obtenerse las predicciones exactas de las temperaturas del metal y del fluido incluso con la información incierta sobre la desviación de flujos de aire y de gas. Los perfiles de temperatura del metal y del fluido son casi idénticos a los calculados por el código de RPHMT usando valores de los flujos desviados en un razonable y recomendado rango.

El efecto de otros parámetros de operación en el funcionamiento del APH y temperaturas del metal y del fluido puede ser estimado determinando el efecto de este parámetro en la relación proporcional de capacidad

Es evidente que las oportunidades para reducir el tamaño o mover la zona de deposición dentro del APH son limitadas para las dos siguientes consideraciones: bajar la temperatura de formación de los ABS; y/o cambiar los perfiles de temperatura del gas/metall a través del APH.

La temperatura de formación de los ABS es una función solo de la concentración de NH_3 y SO_3 , y puede ser analizado en el modelo, como ya fue descrito. El perfil de temperatura a través del APH, por otra parte, puede ser impactado por un numero de factores, incluyendo: velocidad y temperatura de los gases de escape, temperatura lado aire, diseño, tipo y material de los elementos calefactores, espesor de la capa y velocidad rotacional del APH.

Hay parámetros que pueden ser introducidos en el modelo para desarrollar las curvas de los perfiles de temperatura. Esta capacidad permite al usuario evaluar un gran numero de operaciones y modificaciones de diseño, independientemente o simultáneamente, para reflejar diferentes escenarios y objetivos.

GLOSARIO

a_i	Actividad del componente
APH	Air Preheater (Precalentador de aire)
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
E	Magnitud fraccional de reacción
f_i	Fugacidad parcial del componente
G ⁰	Energía libre de Gibbs de formación
H ⁰	Entalpía de formación
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ O	Agua
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
K	Constante de equilibrio
MnO ₂	Dióxido de Manganeso
N	Nitrógeno
N ₂ O	Oxido nitroso
NO _x	Óxidos de Nitrógeno
NH ₃	Amoniac
NH ₂ SO ₃ H	Ácido sulfámico
NH ₄ HSO ₄	Bisulfato de amonio
(NH ₄) ₂ SO ₄	Sulfato de amonio
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇	Pirosulfato de amonio
P _i	Presión parcial del componente
ppm	Partes por millón
R	Constante de los gases
S ⁰	Entropía de formación
SCR	Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva)
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction (Reducción Catalítica No Selectiva)
SO ₂	Dióxido de Azufre
SO ₃	Tritóxido de Azufre
T	Temperatura

TiO_2	Dióxido de Titanio
V_2O_5	Pentóxido de Vanadio
WO_3	Tritóxido de Tungsteno
ε_V	Porosidad volumétrica
ε_i	Porosidad de la superficie
A_s	Área específica de transferencia de calor
c_m	Calor específico de la matriz del metal
$c_{p,f}$	Calor específico del fluido (flujo de gas o aire combustible)
k_f, k_m	Conductividad térmica en el fluido y el metal
T_f, T_m	Temperatura del fluido, temperatura del metal
$V_{f,y}$	Velocidad del fluido en la dirección axial
r, θ, y	Coordenadas cilíndricas
ρ_f, ρ_m	Densidad del fluido y del metal, respectivamente
ω	Velocidad rotacional
δ_L	Fuga de aire del conducto de aire al conducto del gas, expresado como una fracción de la razón de flujo del gas en la entrada del Precalentador de Aire. La suposición estándar es que toda la fuga de aire ocurre en el lado frío.
C_{pa}	Calor específico medio del aire.
C_{pg}	Calor específico medio de los gases de escape.
T_{go}	Temperatura medida de entrada de los gases de escape.
T_{ai}	Temperatura medida del aire de entrada.
T_{gi}	Temperatura medida de la entrada de los gases de escape
T_{ao}	Temperatura medida del aire de salida.
NTU	Medida adimensional de transferencia de calor del Precalentador de Aire
C_R	Capacidad de razón de proporción, también conocida en la industria como la proporción X_R
C_{air}	Capacidad de la corriente de aire fluyendo a través del Precalentador de Aire.
C_{gas}	Capacidad de la corriente del gas fluyendo a través del Precalentador de Aire.

$T_{go,MTC}$	Temperatura de los gases de escape en la salida del Pre calentador de aire calculada por el código de temperatura del metal.
$T_{ao,MTC}$	Temperatura del aire calculada en la salida del Pre calentador de aire por el código de temperatura del metal.

REFERENCIAS

- [1] Counterman, W., et al, "Assessment of APH Fouling Due to Utilization of SNCR Systems," EPRI GS-111797, 1998.
- [2] Ando, J., "NO_x Abatement for Stationary Sources in Japan", from: EPA-600/7-79-205, August 1979.
- [3] Saleem, M., et al, "Hitachi-Zosen DeNO_x Process for Fossil-Fuel-Fired Boiler," Second NO_x Control Technology Seminar, EPRI, Denver, CO, November 1978.
- [4] Matsuda, S, et al, "Deposition of Ammonium Bisulfate in the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982.
- [5] CRC Handbook of chemistry and physics, 1996. CRC press, Boca Raton, FL, U.S.A.
- [6] Kobayashi, N., et al, "Development of Simultaneous NO_x/NH₃ Sensor in Exhaust Gas," Mitsubishi Heavy Industries, Ltd, Technical Review vol. 38 No. 3, October 2001.
- [7] Scott, W. D., Cattell, F.C.R., Atmospheric Environment, 1979, 13, 307.
- [8] Ham, S-W., et al, "Sulfur Poisoning and Tolerance of SCR Catalyst to Remove NO by NH₃," J. Korean Ind. Eng. Chem., vol. 15, No. 4, 373-385, June 2004.
- [9] Ikeda, T., Koyata, K., Karyoku Genshiryoku Hatsuden, 29, 59 (1978).
- [10] State of the Art Assessment of SNCR Technology, 1994. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, U.S.A., TR-102414.
- [11] Wilbun, R.T., Wright, T.L., SCR Ammonia Slip Distribution in Coal plant Effluent and dependence upon SO₃, Power Plant Chemistry GmbH, 2004.
- [12] Burke, J.M., et al, "Ammonium sulfate and Bisulfate Formation in Air Preheaters," EPA-600/7-82-025a, April 1982.
- [13] Hardman, R., et al, "Estimating Total Sulfuric Acid Emissions from Coal-Fired Power Plants," Proceedings: Formation, Distribution, Impact and Fate of Sulfur Trioxide in Utility Flue Gas Streams, FETC, March 30-31, 1998.
- [14] Johnson, S., et al, "Improved SCR Control to Reduce Ammonia Slip," EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium: The MEGA Symposium, Atlanta, GA, August 1999.

- [15] Bondurant, L.P., "SCR Compatibility for the Ljungstrom^R APH," EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollution Control Symposium: The MEGA Symposium, Atlanta, GA; August 1999.
- [16] Sarunac, N., "RPHMT (APH Model Code)-User's Guide," EPRI RP-1681/2151, April 1989.
- [17] Weiler, H., Ellison, W., Progress in European FGD and SCR Applications. EPA/EPRI SO₂ Control Symposium, New Orleans, LA, May 1990.
- [18] Gutberlet, H., Dieckmann H. J., Effects of SCR-DeNO_x systems on power station systems downstream of DeNO_x plant. VGB Kraftwerkstechnik 71(1991) page 6, S 584-590.
- [19] Gutberlet, H., Process optimization and operating experience with high-dust SCR-plants of 2000 MWe Staudinger power plant. Power Plant Chemistry, 1999, H1, S 49-53.
- [20] Gutberlet, H., et al., SO₂-conversion rate of DeNO_x-catalysts. VGB Kraftwerkstechnik 70 (1990), page 11, S 959-968.
- [21] Kleffner, W., Acid emission from conventional power stations. Part 1, VGB Kraftwerkstechnik 1/98, S 75-81 and part 2, 2/98.
- [22] Ellison, W., Weiler, H., Stack Gas Cleaning Optimization via German Retrofit Wet FGD Operating Experience. EPA/EPRI/DOE SO₂ Control Symposium, Washington, DC, Dec. 1991.
- [23] Ellison, W., Weiler, H., SCR-European and Japanese Experience Relative to U.S. Applications. PowerGen 2002, Orlando, FL, Dec. 2002.
- [24] Marshall, L., Prediction and Mitigation of Air Preheater Fouling Due to Ammonium Bisulfate, Conference paper, 2001.
- [25] Matsuda, S., et al., "Selective Reduction of Nitrogen Oxides in Combustion Flue Gases," JAPCA, Vol. 28, No. 4, 1978.
- [26] Kuroda, H., et al., "Recent Developments in the SCR System and its Operational Experiences," EPRI/EPA JointSymposium, 1988.
Conference, "Test Units for NO_x Emission Abatement," April, 1986.
- [27] Selective Catalytic Reduction for NO_x Control on Coal-fired Boilers, Draft Report, preparado para U.S. Environmental Protection Agency por The Cadmus Group,

- Inc., Bechtel Power Corporation, y Science Applications International Corporation. Mayo de 1998.
- [28] Institute of Clean Air Companies (ICAC). Selective Catalytic Reduction (SCR) Control of NO_x Emissions, preparado por ICAC SCR Committee, noviembre de 1997.
- [29] U.S. EPA. Analyzing Electric Power Generation Under the CAAA. EPA Office of Air and Radiation, marzo de 1998.
- [30] Pritchard, S., et al., SCR Catalyst Performance Under Severe Operating Conditions. Presentado en Power-Gen International '96 Conference and Exhibition, ASME, Orlando, FL. Diciembre de 1996.
- [31] Rosenberg, H.S., Oxley, J. H., Selective Catalytic Reduction for NO_x Control at Coal-fired Power Plants. ICAC Forum '93, Controlling Air Toxics and NO_x Emissions, Baltimore, MD, febrero 24-26, 1993.
- [32] Singer, J.G. (ed.) Combustion Fossil Power Systems. Tercera edición, Combustion Engineering, Inc., Windsor, CT, 1981.
- [33] Sigling, R., Johnson, R., Current Practices for Monitoring Ammonia Slip from SCR Processes. Presentado en 1998 Conference on Selective Catalytic and Noncatalytic Reduction for NO_x Control, U.S. Department of Energy, Federal Energy Technology Center, Pittsburgh, PA, mayo 21-22, 1998.
- [34] ANSI K-61.1-1989. Safety Requirements for the Storage and Handling of Anhydrous Ammonia. Compressed Gas Association, Arlington, VA, marzo de 1989.
- [35] Tanner Industries, Inc. Storage & Handling of Anhydrous Ammonia. Philadelphia, PA, Revisión de mayo de 1996.
- [36] Tanner Industries, Inc. Storage & Handling of Ammonium Hydroxide. Philadelphia, PA, Revisión de octubre de 1995.
- [37] Broske, D., et al., An Assessment of European Experience with Selective Catalytic Reduction for NO_x Control. Presentado en «NO_x Controls for Utility Boilers Workshop,» Baltimore, MD, agosto de 1998, («Proceedings: 1998 NO_x Control Workshop,» reporte número TR-1113561998 del EPRI).
- [38] Staudt, J.E., Status Report on NO_x Control Technologies and Cost Effectiveness for Utility Boilers. Publicado por Northeast States for Coordinated Air Use Management (NESCAUM) y Mid-Atlantic Regional Air Management Association (MARAMA), junio de 1998.

- [39] S.C. Stultz y J. B. Kitto, eds. Steam, Its Generation and Use. 40a edición, Babcock& Wilcox, Inc., Barberton, Ohio, 1992.
- [40] Green, D.W., Perry, R.H., editores. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6a edición, McGraw Hill, Inc., 1984.
- [41] Electric Power Research Institute. Technical Assessment Guide. Vol. 1, Revisión 7,1993.
- [42] Stenger, H. G., et al, Low Temperature Selective Catalytic Reduction of NO, presentado en the Institute of Clean Air Companies ICAC Forum 2000, Washington D.C., marzo 23-24, 2000.