

QUÍMICA MEDIOAMBIENTAL



Máster: Química Industrial

**Material elaborado por el Departamento de Química Física.
Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza**

4.- Contaminación Atmosférica

4.1. Compuestos de Azufre

Ciclo biogeoquímico de Azufre



Distintos estados de oxidación:

Cond. Aeróbicas: S(VI) SO_3 y SO_4^{2-}

Naturaleza (forma reducida, por reacción anaerobia de sulfatos): S(-II)-aminoácidos, sulfuros metálicos, H_2S

S(IV)- antioxidante (por oxidación de sulfuros)

Otros: S(0), S_2^{2-}

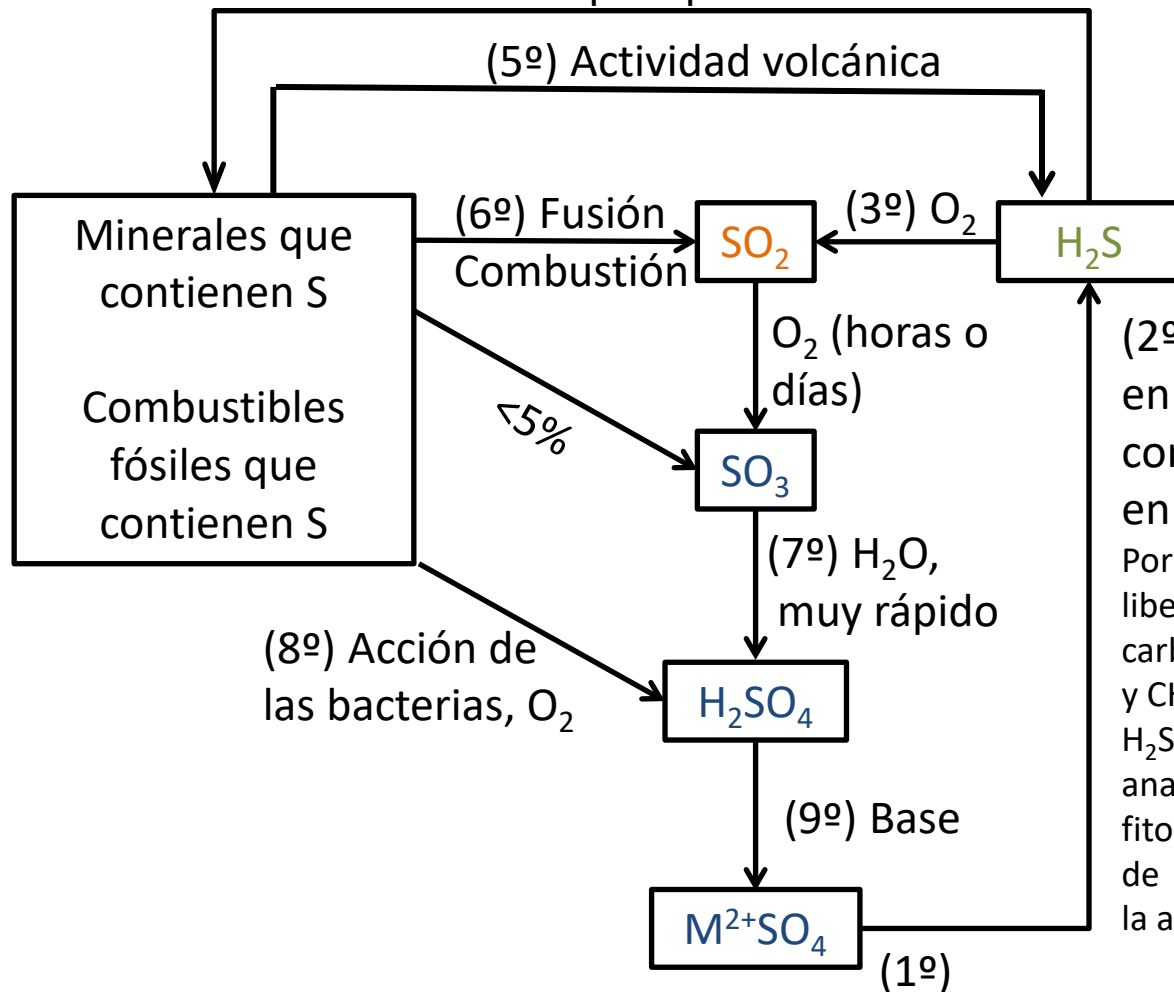


4.- Contaminación Atmosférica

4.1. Compuestos de Azufre Ciclo biogeoquímico de Azufre

(3º) reoxidación a S, SO_2 o SO_4^{2-} (radicales OH y O_3) o (4º) Insoluble

MS: reacciones de precipitación



(2º) Bacterias anaeróbicas en la tierra, S se incorpora como S orgánico reducido en los seres vivos.

Por procesos biológicos también se liberan: CS_2 , OCS (sulfuro de carbonilo), CH_3SCH_3 (dimetilsulfuro) y CH_3SH (metilmercaptano). H_2S y los dos primeros por procesos anaerobios, 3º producto de fitoplancton oceánico, mayor fuente de compuestos de S biogénico de la atmósfera

4.- Contaminación Atmosférica

4.1. Compuestos de Azufre

Ciclo de Azufre

El **60 %** del azufre que llega a la atmósfera proviene de **fuentes naturales**: volcanes, océanos, procesos biogénicos.

40% restante de actividades **antropogénicas**

Fuente	%	
Transporte	2,4	
- Automóviles		0,9
- Barcos		0,9
- Otros		0,6
Combustión F. Est.	73,5	
-Carbón		60,5
-Fuel Oil		13,0
Procesos Industriales (Industrias metal., sulfúrico, refinерías)	22,0	
Incineración basuras	0,3	
Otros (Incendios forestales, quema restos C, agrícolas)	1,8	

→ S es un elemento común en carbón y petróleo por su procedencia de los seres vivos (de sus proteínas) y de compuestos como piritas FeS_2 , sobrevive a la fosilización y aparece en el combustible como S o en compuestos



I. Metalúrgica: alta contribución a la emisión de SO_2

4.- Contaminación Atmosférica

Emisiones de SO₂

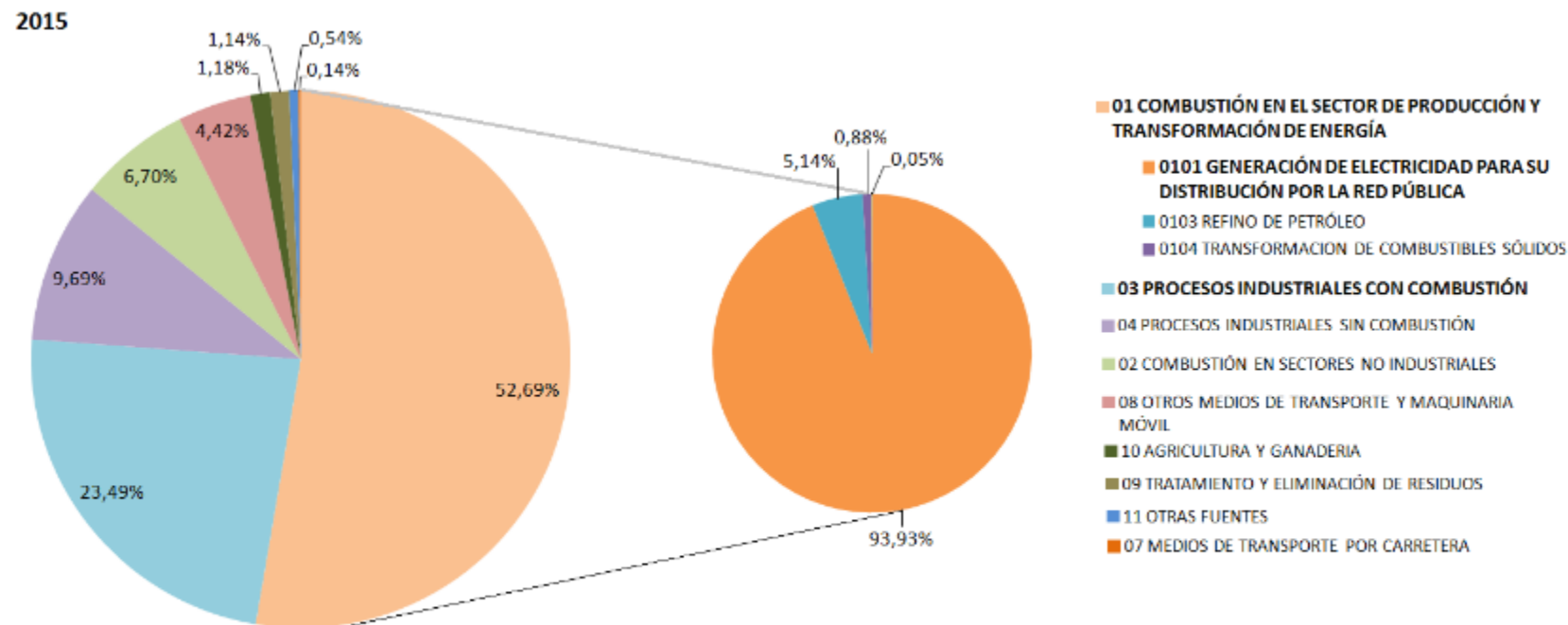


Figura 2.15.- Origen de la contaminación de SO₂ (2015)

4.- Contaminación Atmosférica

Fuentes de emisión de Compuestos de Azufre

60 % Antropogénico

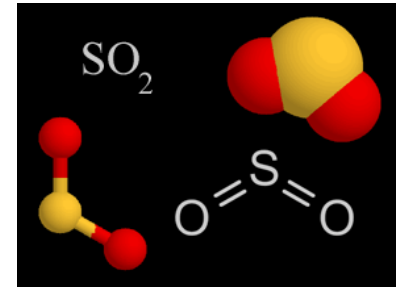
40 % Natural

Estimated Annual Sulfur Emissions^{a,b}

Source	Sulfur emissions ($\text{g} \times 10^{12}/\text{yr}$)	
Anthropogenic		
Combustion, smelting	113	
Chemical industry	29	
Volcanic	28	
Biogenetic		
Land	18	
Marine	39	→ Espumas marinas $\equiv$ aerosoles

90% en forma de SO_2 y
también como H_2S y
orgánicas (mercaptanos)

4.- Contaminación Atmosférica



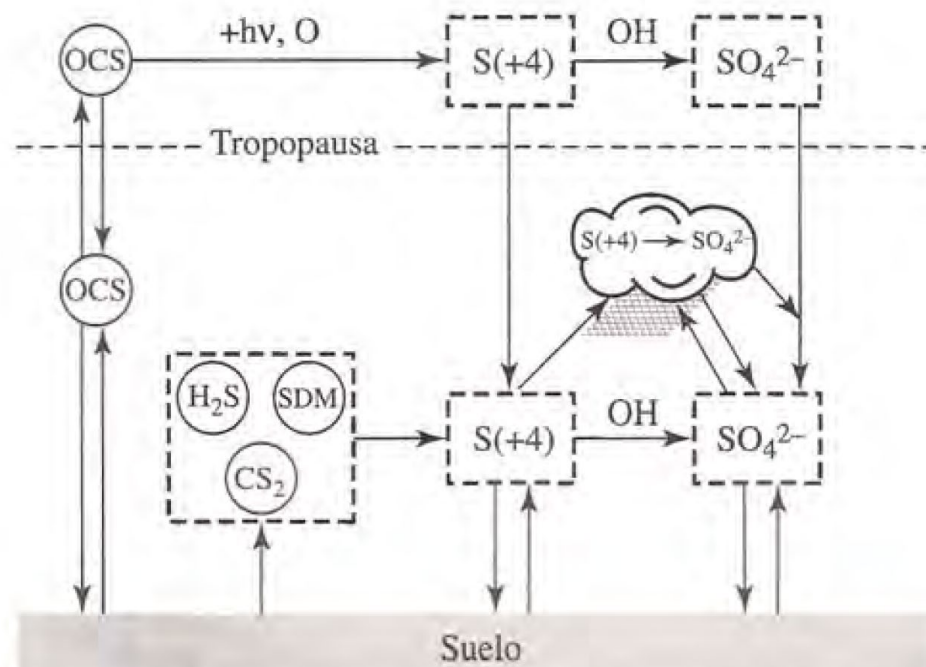
Propiedades SO₂

- ❖ Gas incoloro y no inflamable ($T_f = -75.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{eb} = -10.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- ❖ 2,2 veces más pesado que el aire, y su presencia en la atmósfera depende de la cercanía a las fuentes:
 - Lugares remotos no contaminados: 50 ppt en la troposfera libre
 - Lugares no contaminados de EEUU y Europa: 100-300 ppt
 - Lugares contaminados: ppb
- ❖ Tiempo de residencia en la atmósfera es de 1-2 días para SO₂, pero mayor en otras formas: SO₃ (días), OCS (>1 año) -distribución más homogénea en la atmósfera y puede alcanzar la estratosfera donde es fotoquímicamente dissociado y oxidado a SO₂ y sulfatos-.

4.- Contaminación Atmosférica

Presencia de SO_2 en la atmosfera

- ❖ SO_2 es termodinámicamente inestable y se oxida a S(VI) , pero este proceso es cinéticamente muy lento en condiciones naturales. Se acelera por procesos fotoquímicos y catalizadores (sales metálicas en gotas de agua y partículas de polvo):

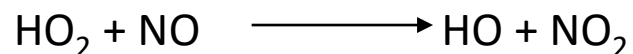
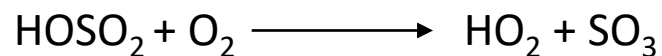
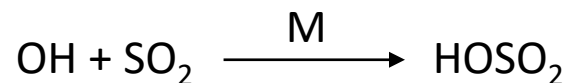


4.- Contaminación Atmosférica

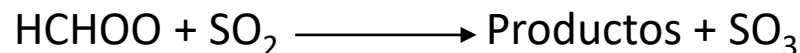
Formación de lluvia ácida

❖ Formación de SO₃

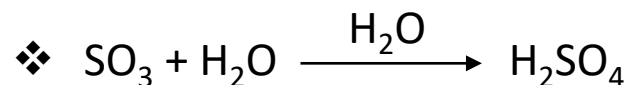
☐ Radicales OH, en atmósferas contaminadas



☐ Olefinas



❖ Transformación SO₃ a H₂SO₄

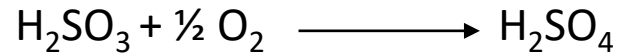


4.- Contaminación Atmosférica

Formación de lluvia ácida

❖ Vía húmeda: presencia de agua (aerosoles, nieblas, nubes y lluvia)

☐ Formación de H_2SO_3



Efectos de la lluvia ácida:

- Deterioro de materiales de construcción
- Acidificación de lagos y ríos

4.- Contaminación Atmosférica

Otros efectos

❖ Reducción de T

- ☐ Los aerosoles conteniendo SO_4^{2-} refleja radiación solar
- ☐ CH_3SCH_3 pasa a $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (ácido metanosulfónico) que actúa como núcleo de formación de nubes → refleja radiación solar
- ☐ Volcanes pueden emitir compuestos de S a la estratosfera. Los sulfatos atmosféricos son lavados con la lluvia, pero emisiones violentas volcánicas pueden dar lugar al transporte a la estratosfera y permanecer allí durante años.

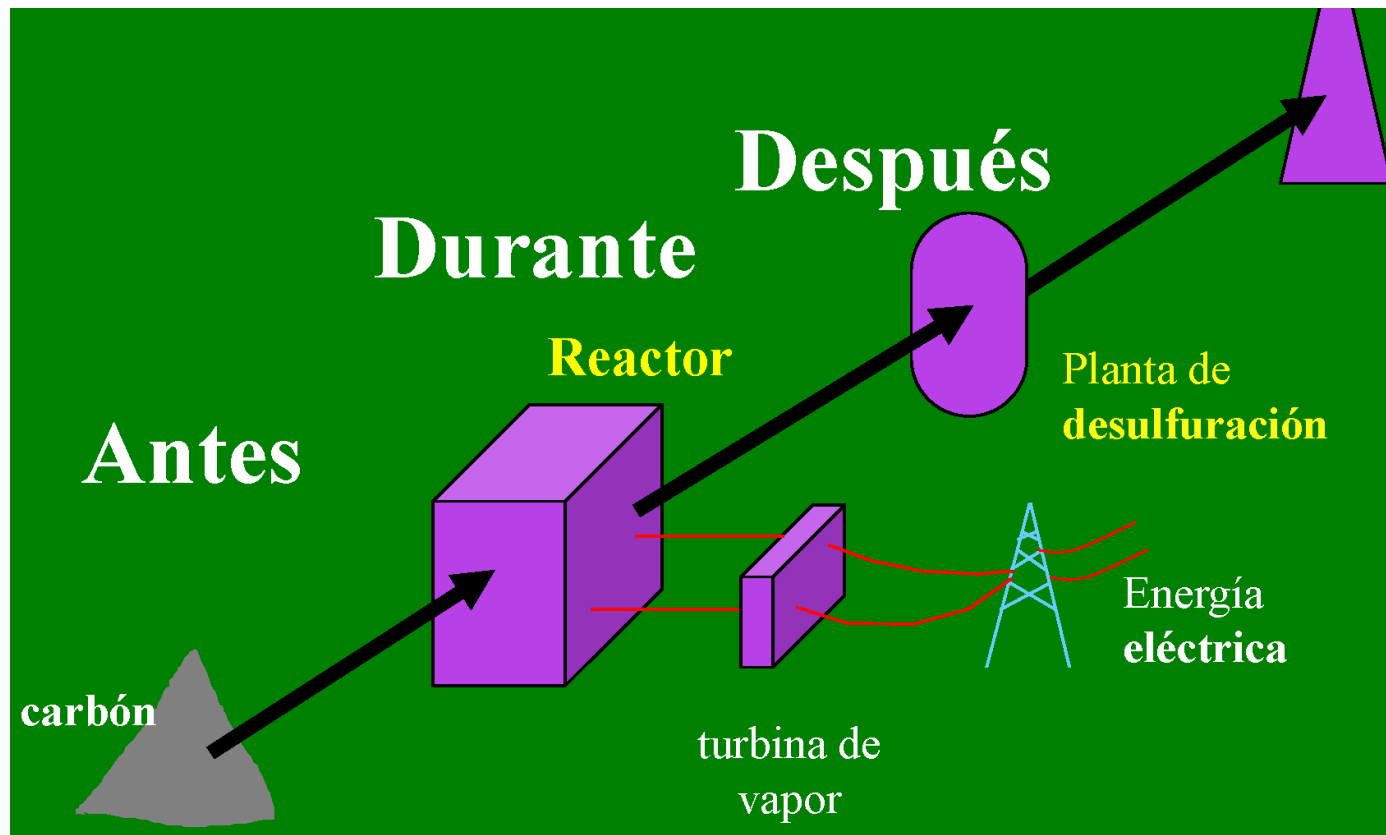
❖ Smog de Londres: acumulación de SO_2

- ☐ Invierno especialmente frío 1952
- ☐ Inversión por irradiación
- ☐ Combustión de más estufas de carbón

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Control de las Emisiones de SO_2



4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» ANTES

Desulfuración:

Carbón- S Inorgánico (principalmente pirita, FeS₂) y orgánico

Combustible	% Contenido S
Carbón	0.5-4
Petróleo	0.1-1
Madera	<0.1

Desulfuración física de carbón: sólo elimina S inorgánico

- ☐ **Separación en medios densos**, el carbón triturado flota, hundiéndose los sulfuros, sulfatos y otras impurezas
- ☐ **Separación en espumas**, basada en el carácter hidrófilo o hidrófobo de las partículas, agregando un agente espumante a carbón triturado en agua
- ☐ **Separación magnética**, carácter diamagnético del carbón vs. paramagnético de las sustancias que lo acompañan
- ☐ **Otros métodos**, como separación hidráulica en caja pistón, separación electrostática, etc.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» ANTES

Desulfuración:

Carbón- S Inorgánico (principalmente pirita, FeS₂) y orgánico

Combustible	% Contenido S
Carbón	0.5-4
Petróleo	0.1-1
Madera	<0.1

Desulfuración química del carbón.- Para poder eliminar el S orgánico se pueden utilizar métodos químicos, como:

- ☐ **Hidrogenación catalítica con corriente de hidrógeno**, donde la casi totalidad del S va en la fracción gaseosa en forma de H₂S
- ☐ **La pirólisis, calentamiento en defecto de aire**, con formación de fracciones sólida, líquida y gaseosa, y que se está empezando a emplear para la incineración de residuos y, más recientemente y a mayor escala, la gasificación
- ✓ Todos los procesos químicos eliminan la mayor parte del S pirítico (inorgánico), 90%, mientras que el azufre orgánico se elimina en proporciones mucho menores, 0-40%; éstos procesos presentan grandes problemas de desarrollo que dificultan su puesta en práctica.
- ✓ La eliminación de S por vía química da lugar a una eliminación del azufre total que, en general, no cumple la normativa vigente para la emisión de SO₂ cuando se quema carbón a gran escala.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» ANTES

Desulfuración:

Carbón- S Inorgánico (principalmente pirita, FeS₂) y orgánico

Combustible	% Contenido S
Carbón	0.5-4
Petróleo	0.1-1
Madera	<0.1

Desulfurización microbiológica del carbón

La oxidación atmosférica del carbón incluye una reducción significativa del contenido en S; mediante el uso de microorganismos se puede catalizar la oxidación de la pirita.

El Thioobacillus ferrooxidans funciona a 20°C y el Sulfolobus acidocaldonius entre 60-80°C; ambos microorganismos son aerobios y acidofílicos prosperando en medios ácidos, pH= 1-4, pero ninguno de los dos reduce el contenido de S orgánico en el carbón.

- ✓ La utilización de este método conlleva la necesidad de disponer de grandes lagunas aireadas y agitadas en función del tipo de microorganismo utilizado,
- ✓ Necesario el uso adicional de otros microorganismos para metabolizar compuestos orgánicos que actúan como tóxicos de los organismos catalizadores de la oxidación de piritas.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 durante la combustión

<i>Combustible</i>	<i>Azufre %</i>	<i>PCS (Kcal / kg)</i>
<i>Hulla / antracita</i>	<i>1,2</i>	<i>4800</i>
<i>Lignito negro</i>	<i>6</i>	<i>3000</i>
<i>Lignito pardo</i>	<i>2,9</i>	<i>2100</i>
<i>Fuelóleo</i>	<i>3,5</i>	<i>10100</i>

- ❖ Un poder calorífico menor supone un mayor consumo de combustible para generar la misma energía, lo que significa una mayor emisión de SO_2 . La hulla tiene 1,6 veces el poder calorífico del lignito negro y 5 veces menos de contenido en S $\rightarrow$ las emisiones de SO_2 serán 8 veces mayores si se quema lignito en lugar de hulla para generar la misma cantidad de energía.
- ❖ La eliminación de SO_2 se puede llevar a cabo durante el proceso de combustión del carbón introduciendo adsorbentes (caliza, CaCO_3 , o dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que se calcinan bajo las condiciones de la combustión, obteniéndose CaO y MgO , que son sulfatados al entrar en contacto con el SO_2 y O_2

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ durante la combustión

Están disponibles diferentes tecnologías que tienen rendimientos y costes diferentes.

Dependen del tipo de proceso

Gases de combustión SO₂

- Combustión en lecho fluidizado
- Inyección en caldera y en ductos
- Lavado seco (dry scrubbing)
- Lavado vía húmeda

} Durante la combustión

} Después de la combustión

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ durante la combustión: Combustión en lecho fluidizado circulante

La combustión en lecho fluidizado permite la retención de azufre en el lecho por medio de un sorbente (caliza o dolomita) con bajas emisiones de NO_x. No es necesario añadir instalación de desulfuración de gases para cumplir la normativa

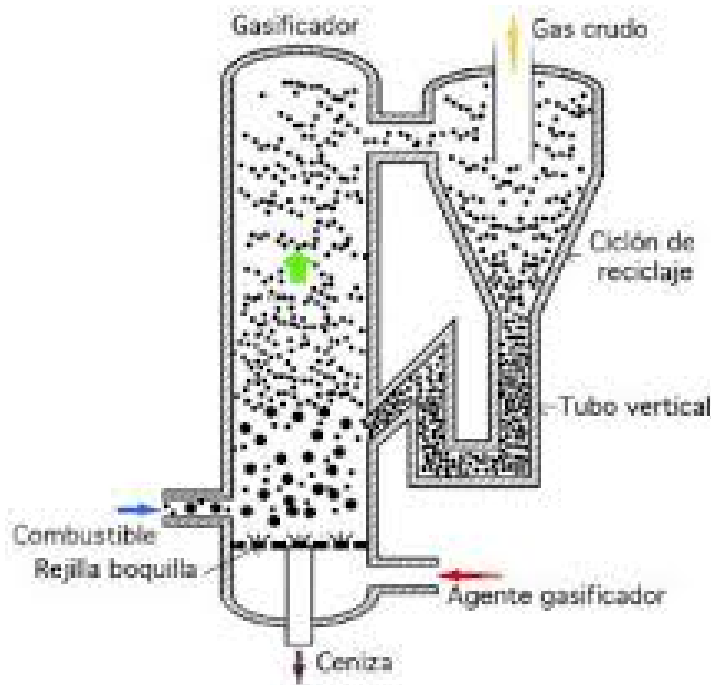


Fig XVIII.4.- Gasificador Lurgi de lecho fluidificado circulante

Condiciones de operación.

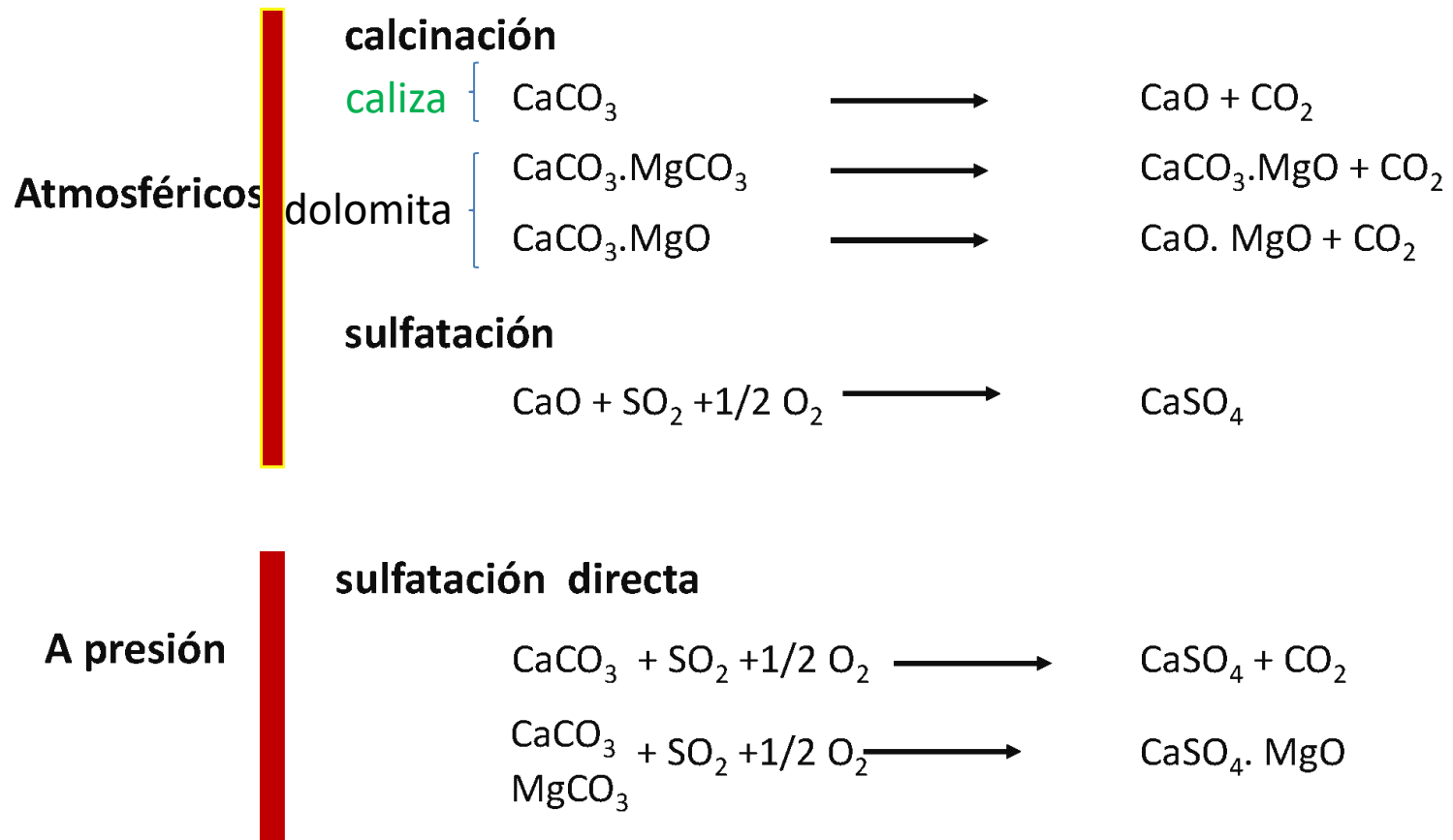
Temperatura 850 °C
Velocidad gas 3-8 m/s
Tamaño partícula
carbón < 4 mm
caliza < 1 mm
Relación molar Ca/S 1.5-2.5
Retención de azufre > 90 % y
reducción de las emisiones de
NO_x a la mitad

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ durante la combustión : Combustión en lecho fluidizado circulante

Proceso de retención de SO₂



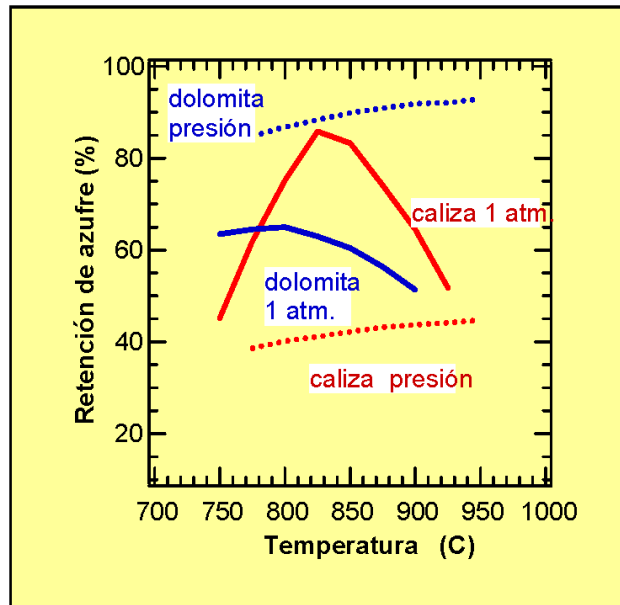
4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

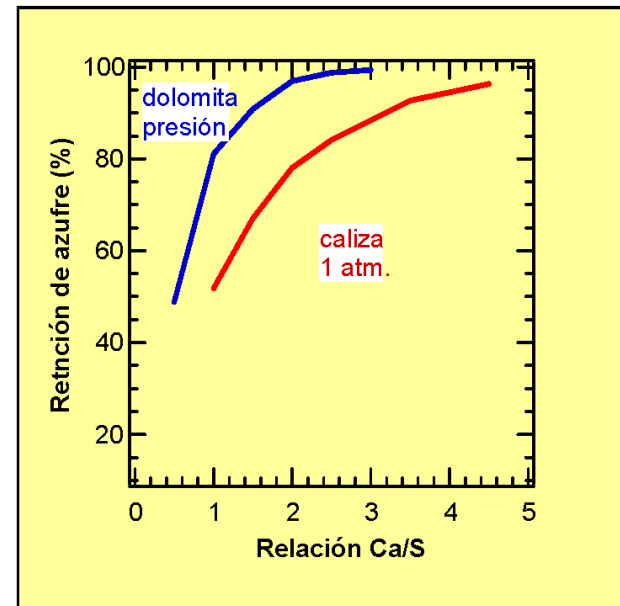
» Eliminación de SO_2 durante la combustión : Combustión en lecho fluidizado circulante

Comportamiento de los sorbentes

Efecto de la temperatura



Efecto de la relación molar Ca/S



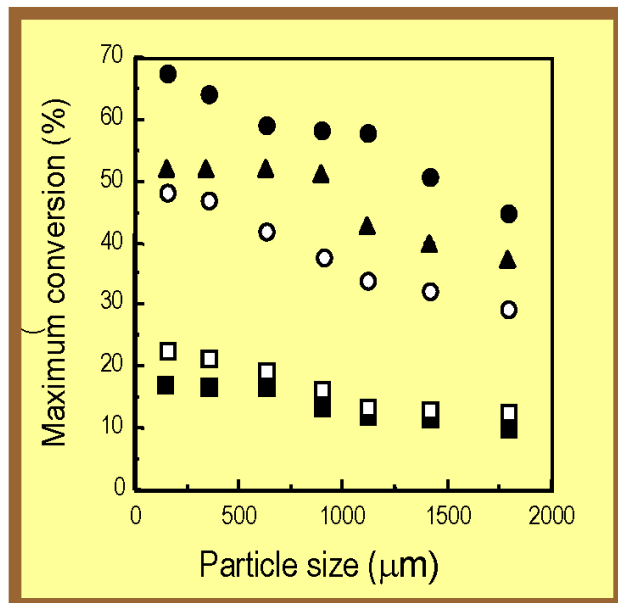
4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 durante la combustión : Combustión en lecho fluidizado circulante

Comportamiento de los sorbentes: *Caliza*

- » La conversión de la caliza no es completa.
- » Hay que utilizar relaciones molares $\text{Ca/S} > 1$ en el proceso.
- » Se generan cantidades importantes de residuos sólidos de CaSO_4 con un núcleo de CaO .
- » Las velocidades de sulfatación y la conversiones máximas de las calizas dependen de las características intrínsecas y del tamaño de partícula.



La reactividad y la distribución de tamaños de partícula de la caliza determinan la cantidad de caliza necesaria para conseguir una retención de azufre (SR) determinada durante la combustión en lecho fluidizado.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 durante la combustión : Combustión en lecho fluidizado circulante

Factores que afectan a la retención de azufre

» Reactividad de la caliza: Dependiendo de la caliza utilizada aparecen diferencias importantes en la retención de azufre (SR) y en la generación de residuos

» Distribución de tamaño de partícula de la caliza utilizada

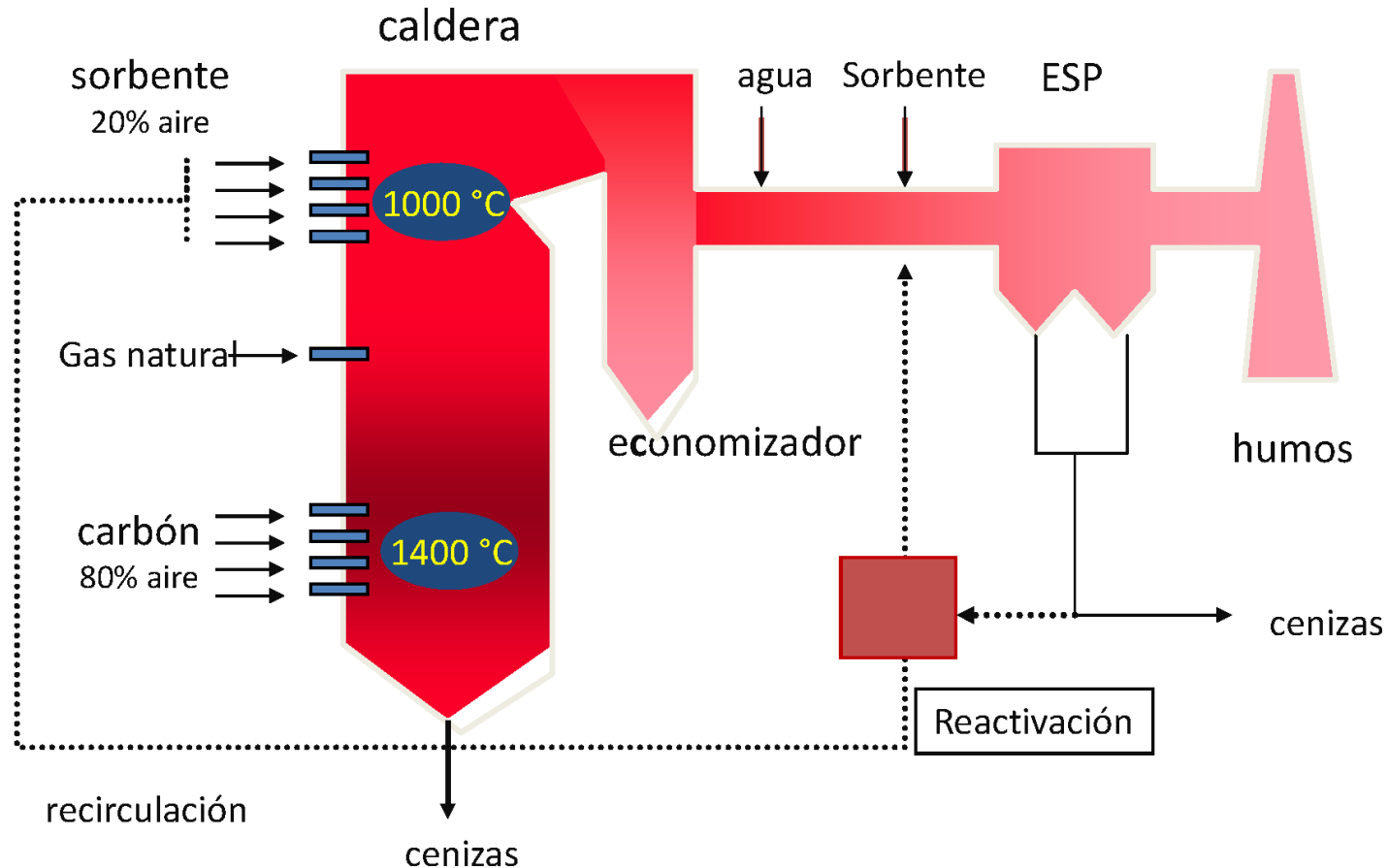
» Eficacia de recogida de sólidos por el ciclón

» Principal inconveniente: cantidad de residuos generados al usar Ca/S de 1.5 a 2.5 → Hay que optimizar el proceso para reducir las necesidades de caliza y la generación de residuos.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 durante la combustión : Inyección de sorbentes en caldera (menores tiempos de residencia que en lecho fluidizado)



4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ durante la combustión : Inyección de sorbentes en caldera

» Proceso sencillo con retenciones de azufre bajas.

RS = 40-60 % con Ca/S = 2-4

» Tamaño de partícula del sorbente < 70 µm

» Inyección a temperaturas entre 950 y 1150 °C

» Se emplea en calderas existentes que usan carbones con bajo contenido en S en combinación con reburning para reducir las emisiones de NO_x.

» Conversiones del sorbente bajas:

caliza $X_S = 10 - 20 \%$

Ca(OH)₂ $X_S = 20 - 30 \%$

» Generación de residuos alta concentración de CaO

Sorbentes:

Caliza

Ca(OH)₂

Mejoras

» Inyección de agua en los ductos aumenta RS un 10%

» Mejora la operación adición de precipitador electrostático.

» Reciclo del sorbente (reactivación y reciclo)

» Uso de sorbentes modificados

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ después de la combustión: Desulfuración de humos

- » La mayoría son procesos no regenerables que utilizan sales de calcio.
- » Inicialmente se producía una mezcla de sulfito/sulfato cálcicos que se depositaba en escombrera. Actualmente se tiende a producir yeso.

Tipos

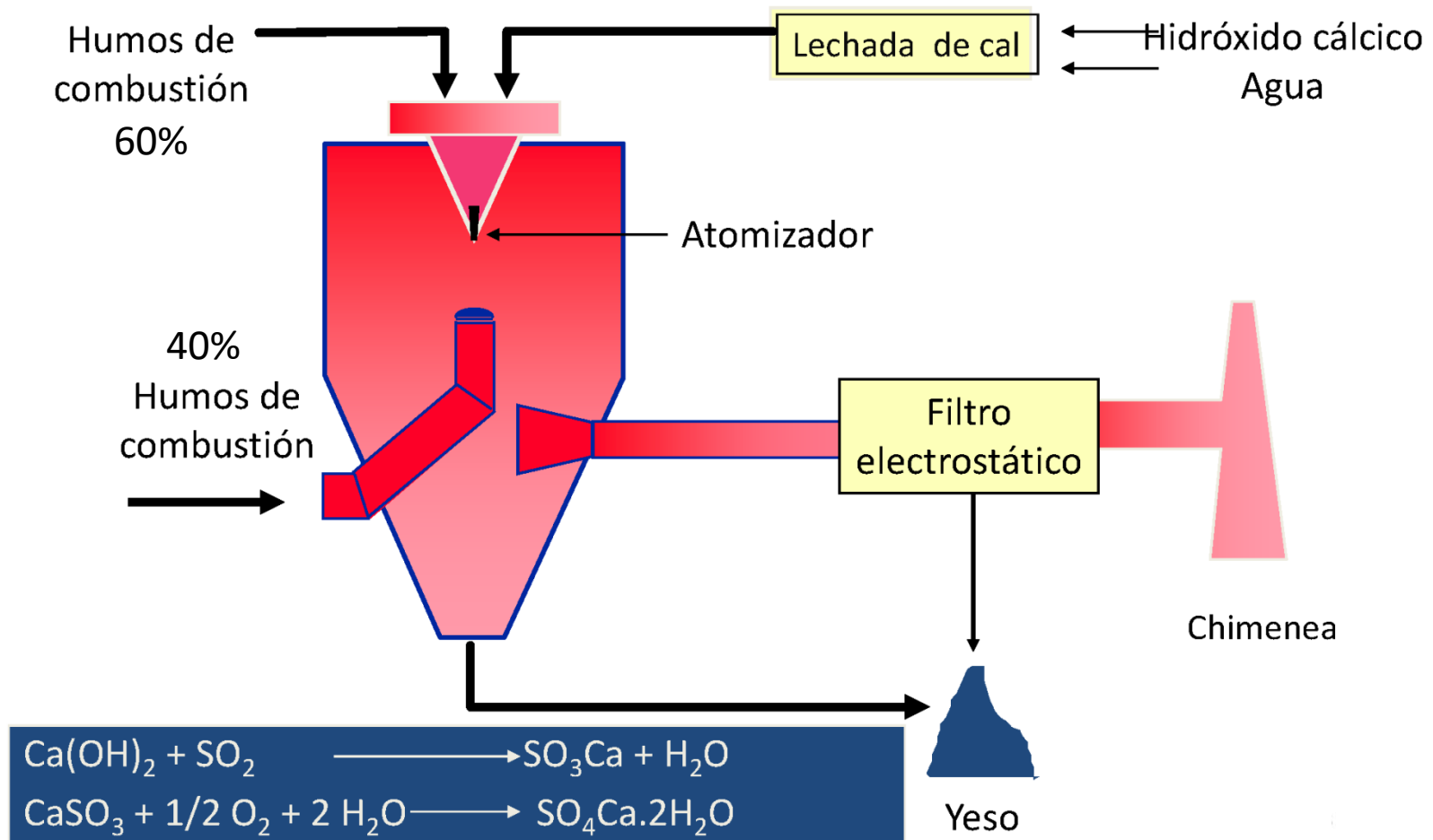
- » lavadores vía seca (semi-dry scrubbers)
- » lavadores húmedos con cal /caliza (wet lime/limestone scrubbers)
- » otros lavadores húmedos

La elección del proceso depende de muchos factores: tamaño de la planta, S en el carbón, límites de emisiones, horas anuales de operación, situación, subproductos, dificultades de retrofitting, que hacen que cada caso sea único.

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 después de la combustión: Desulfuración de humos
Desulfuración de gases (vía seca)



4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ después de la combustión: Desulfuración de humos

Desulfuración de gases (vía seca)

SR= 70- 98 % Ca/S = 1.1 - 1.6

Sorbente: Ca(OH)₂

» Se usan en calderas pequeñas o medianas por sus menores inversiones.

» Se retienen SO₂, SO₃, HCl, HF

» Mayor consumo de sorbente que los de vía húmeda.

» Atomizadores rotatorios de alta velocidad

» Tiempo de residencia 10 s.

» Menor consumo de potencia que los de vía húmeda

» Producto de reacción – CaSO₃/CaSO₄/CaO(10-40 %) escombrera

» Módulos standard 100-150 Mwe (Megawatio eléctrico)

D= 14-15 m., L= 11-12 m.

» No hay aguas residuales

» La corriente de humos se divide en dos partes: 60% por el techo

40% por el dispersor central

Inconvenientes

» Coste del sorbente alto (3-4 veces el de la caliza)

» Para obtener cenizas vendibles hay que instalar otro precipitador que actúa como precolector.

Usos del residuo: Tableros de fibra

Cemento celular

Ladrillos de arena-CaO

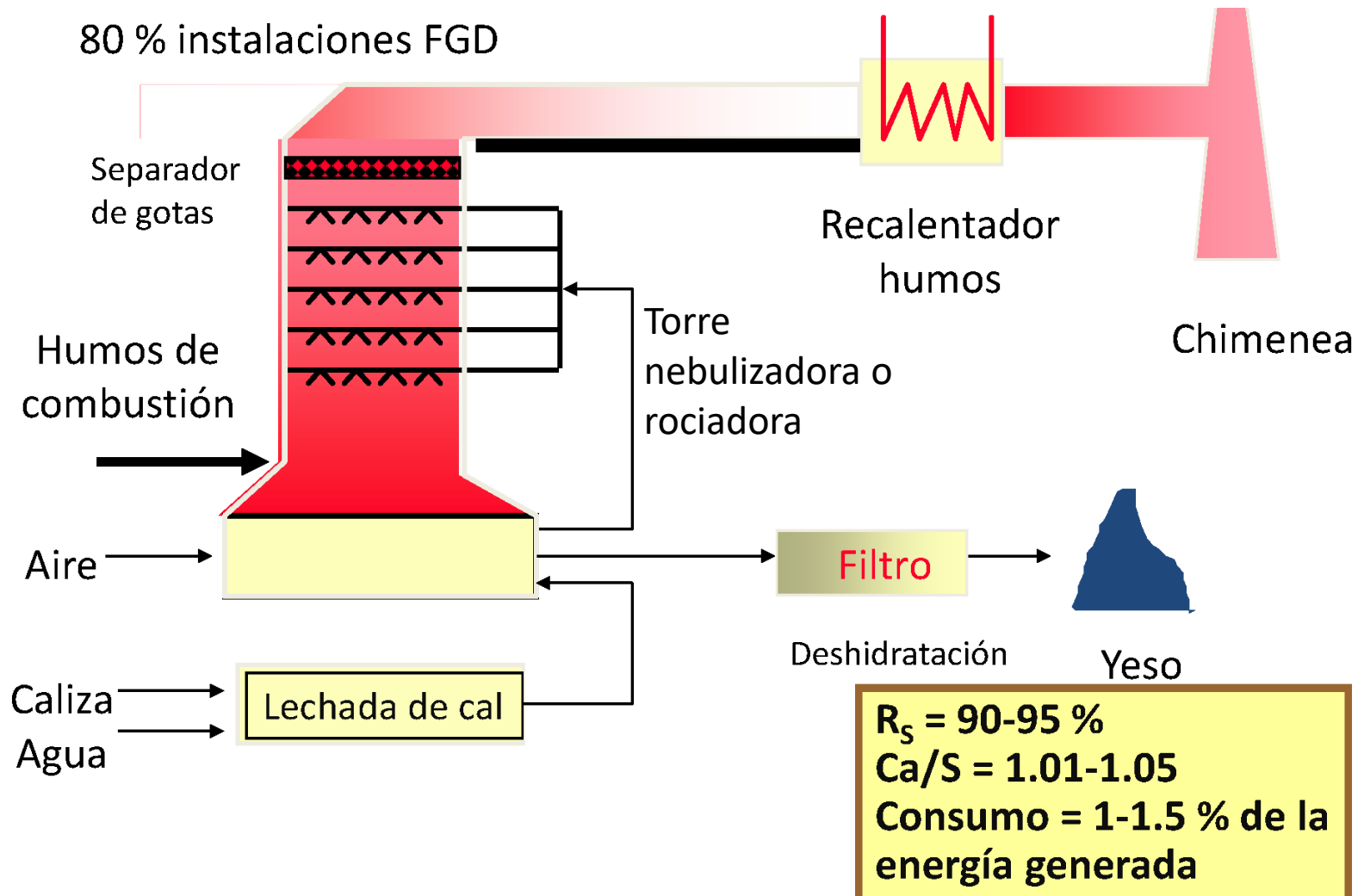
Anhidrita técnica

H₂SO₄

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 después de la combustión: Desulfuración de humos
Desulfuración de gases (vía húmeda) FGD (Flue Gas Desulfuration)



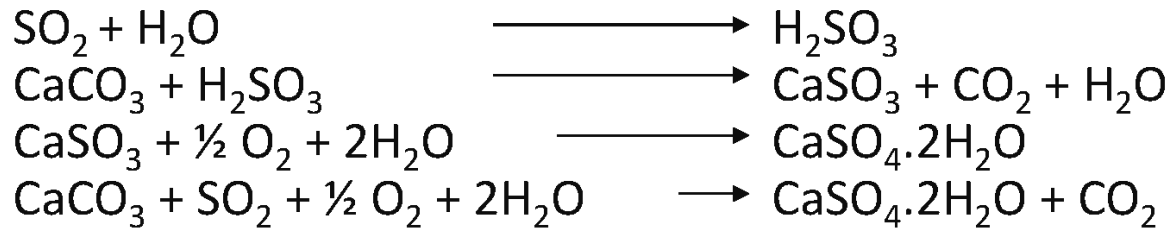
4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

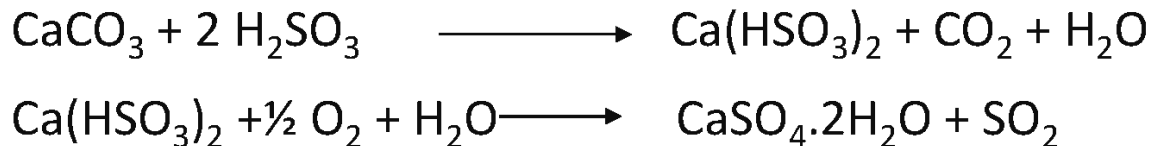
» Eliminación de SO₂ después de la combustión: Desulfuración de humos

Desulfuración de gases (vía húmeda)

pH =5- 6



pH =4.5-5.5



Oxidación forzada

yeso 10- 100 μm

mejor filtración

menos problemas por taponamientos

menor consumo

4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO_2

» Eliminación de SO_2 después de la combustión: Aumento de la retención

» uso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, reduce potencia, L/G e inversiones

» proceso MEL (magnesium enhanced lime)

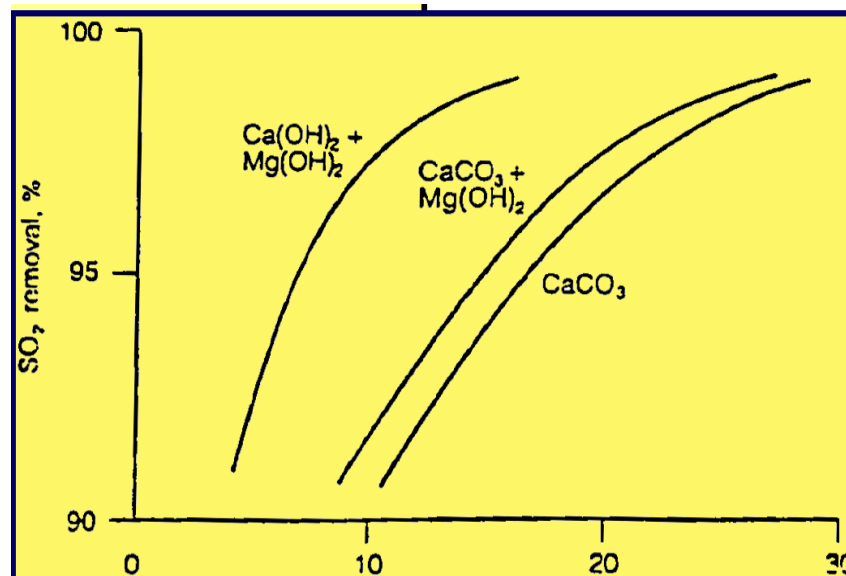
5% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ al $\text{Ca}(\text{OH})_2$

las sales de Mg son más solubles y el líquido es 10-15 veces más alcalino.

proceso controlado por difusión de SO_2 en el líquido, mientras que con caliza está controlado por la disolución de la caliza.

el producto sólo contiene 25-30 % de sólidos.

hay que usar un espesador 2-4 veces mayor.

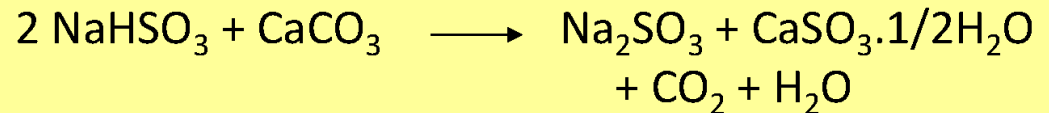
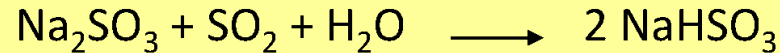


4.- Contaminación Atmosférica

Minimización de emisiones de SO₂

» Eliminación de SO₂ después de la combustión: Otros scrubbers húmedos

proceso del doble álcali



lavador húmedo
con carbonato sódico

Calderas industriales e incineradoras de residuos urbanos
 $R_s = 75 - 95 \%$
SO₃Na₂ (papeleras), SO₄Na₂ (vidrio)

lavador de hidróxido
de magnesio

CaO + agua de mar
reemplaza a los scrubbers de carbonato sódico

lavador de agua de mar

500 Mwe Trombay

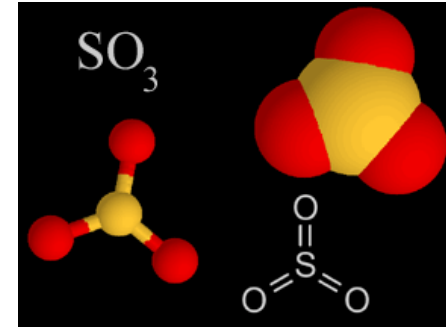
lavador de amoniaco

sulfato amónico
se generan aerosoles

4.- Contaminación Atmosférica

Trióxido de Azufre, SO_3

➤ Propiedades



Es un gas incoloro y muy reactivo que puede condensarse fácilmente hasta formar un líquido (Punto de ebullición = $44,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). En condiciones normales no se encuentra SO_3 en la atmósfera debido a que reacciona rápidamente, con la humedad, formando SO_4H_2

Altamente oxidante, es reducido por el hidrógeno y el platino.

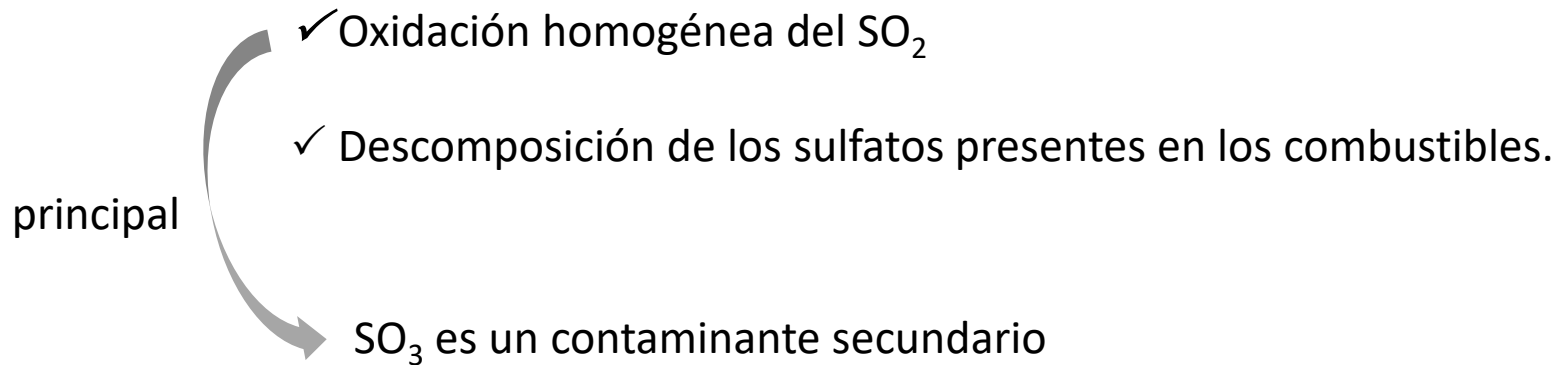
4.- Contaminación Atmosférica

Trióxido de Azufre, SO_3

» Fuentes de emisión

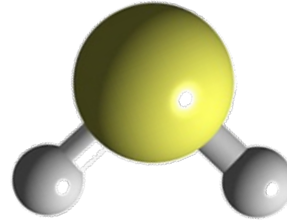
Combustión de cualquier sustancia que contenga azufre. La cantidad de SO_3 producida depende de las condiciones de la reacción, especialmente de T y oscila entre el 1% y el 10% de los óxidos de azufre producidos.

Su origen está principalmente en dos causas:



4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H₂S



» Propiedades

Es un gas más pesado que el aire, es inflamable, incoloro, tóxico, odorífero: su olor es el de materia orgánica en descomposición, como de huevos podridos.

El punto de fusión es de -85.7 °C y el de ebullición de -60.3 °C.

» Fuentes de emisión

Fuentes naturales

Descomposición de materia orgánica y erupciones volcánicas, esta última despreciable.

Fuentes artificiales

Combustiones mal regladas, en defecto de oxígeno.

Procesos industriales: procesado Kraft del papel, plantas de aguas residuales o fabricación de acero

4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H₂S

» Destino atmosférico

El H₂S se oxida rápidamente a SO₂.

El H₂S puede ser oxidado por el oxígeno atómico y molecular y por el **ozono**.



Esta reacción es muy lenta en fase gaseosa, pero puede ser mucho más rápida en la superficie de las partículas presentes en el aire.

4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H_2S

» Eliminación de los gases de gasificación

Gas de gasificación: gas combustible que se produce por medio de la gasificación termoquímica de combustibles sólidos como el carbón mineral o la biomasa- poco poder calorífico- para generación térmica o motores de combustión.

Gases de gasificación (H_2S)

- Absorción química
- Absorción física
- Oxidación húmeda

4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H₂S

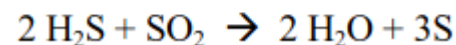
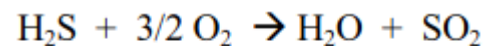
» Eliminación de los gases de gasificación

Absorción Química

PROCESO	ABSORBENTE (en solución acuosa)
Con aminas	
Adip (Shell Dev. Co.)	Diisopropanolamina
Amine Guard (Union Carbide)	MEA+inhibidores de corrosión
DEA	Dietanolamina
Econamine (Fluor Corp.)	Diglicolamina
Con carbonatos	
Benfield (Union Carbide)	K ₂ CO ₃ + aditivos
Catacarb (Eickmeyer & Ass.)	K ₂ CO ₃ + aditivos
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco..)	K ₂ CO ₃ + aditivos

Las soluciones alcalinas no son suficientemente selectivas entre H₂S y CO₂. Mientras las aminas terciarias sí que presentan mayor selectividad.

Gases desabsorbidos:



4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H_2S

» Eliminación de los gases de gasificación

Absorción Física

La absorción depende únicamente de la solubilidad del gas $\Rightarrow$ Se emplea a altas presiones.

Ventajas

- ☐ La absorción física es más selectiva que la absorción química entre H_2S y CO_2 .
- ☐ Además elimina trazas de otros compuestos no deseados como hidrocarburos de alto peso molecular, HCN, y compuesto orgánicos sulfurados, productos de reacción no deseados.
- ☐ Menor energía de desorción

Desventajas:

- ☐ Procesos de absorción selectiva en etapas
- ☐ Bajas temperaturas de operación

4.- Contaminación Atmosférica

Sulfuro de hidrógeno, H₂S

» Eliminación de los gases de gasificación

Sistemas de oxidación húmeda

Procesos de eliminación selectiva del H₂S, convirtiéndolo en S elemental.

Utilizado comercialmente en una amplia gama de presiones, desde atmosférica a 65 bar.

Emplean una solución alcalina, conteniendo un portador de oxígeno:



PROCESO	ABSORBENTE Y REACTANTE
Gianmarco-Vetrocoke (Gianmarco-Vetrocoke)	K ₂ CO ₃ +arseniato
Stretford (British Gas Corp.)	Na ₂ CO ₃ +ácido disulfónico de antraquinona + vanadio
Takahax (Tokyo Gas Co.)	Na ₂ CO ₃ + ácido sulfónico de naftaquinona

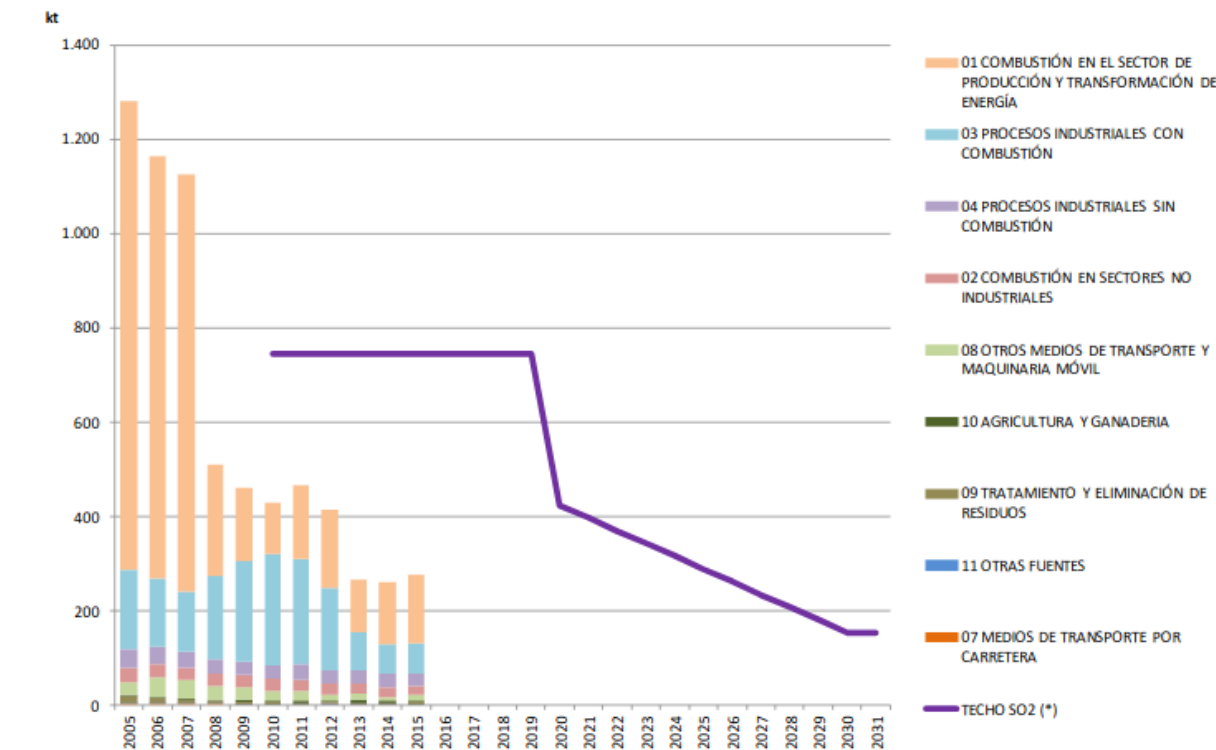
4.- Contaminación Atmosférica

Regla aplicada

Plan de calidad de aire 2017-2019

Tabla 2.6.- Techos nacionales de emisión para SO₂

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Objetivos techo (kt)	746	746	746	746	746	746
Emissiones (kt)	429,5	466,2	413,4	266,7	259,9	276,7
% superación	-43,4%	-37,5%	-44,6%	-64,3%	-65,2%	-62,9



(*) Aproximación, que tiene en cuenta las emisiones de Canarias en el cálculo

Figura 2.16.- Evolución de las emisiones de SO₂ (2005-2015) vs. Directiva de Techos