



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**ESTUDI DE LA IMPLEMENTACIÓ D'UN SISTEMA
REDUCTOR CATALÍTIC (SCR) EN SUBSTITUCIÓ D'UN NO
CATALÍTIC (SNCR) PER A L'ELIMINACIÓ DE NO_x EN UNA
INCINERADORA DE RESIDUS**



Memòria

Autor: Enric Ibáñez Alé
Director: Francisco Estrany Coda
Convocatòria: Juny 2019

Resum

Aquest Treball de Fi de Grau, realitzat de forma vinculada a un conveni de pràctiques amb l'empresa *Tractament i Selecció de Residus S.A. (TERSA)*, busca complementar l'elaboració d'un estudi, d'una proposta tècnica i de la memòria d'un projecte executiu que actualment una empresa externa està realitzant. El contingut d'aquest projecte gira al voltant de la substitució de l'actual sistema de reducció d'emissions de NO_x que s'utilitza en el corrent gasós produït per la incineració de residus. El mètode utilitzat actualment, un sistema Selectiu Reductor No Catalític (SNCR) amb dosificació d'urea, permet reduir les emissions d'òxids de nitrogen fins a uns nivells que actualment compleixen la legislació vigent. No obstant, es preveu que es regulin aquestes emissions de forma més estricta en els propers anys. És per això que l'empresa TERSA ja ha iniciat un projecte per instal·lar un sistema d'eliminació d'òxids de nitrogen més eficient, de manera que els permeti complir els requisits de futures legislacions.

L'objectiu d'aquest treball és l'estudi de la proposta de solució que es planteja: un sistema Selectiu Catalític Reductor (SCR). Recolzant-se en la feina, ofertes tècniques i documentació que es pugui obtenir per part del projectista que està treballant en aquesta implementació, a més de la recerca de documentació addicional, aquesta memòria busca justificar el perquè de la tria d'aquest SCR, la seva avaluació econòmica i la parametrització tècnica. La intenció és, doncs, plantejar com es realitzaria un estudi i projecte d'aquest caire en un cas real d'una empresa que opera una planta incineradora de residus. Realitzar aquest treball de forma paral·lela a la feina que està fent l'empresa projectista servirà per poder comparar les conclusions i propostes d'ambdós estudis, reforçant-se mútuament.

Resumen

Este Trabajo de Fin de Grado, realizado de forma vinculada a un convenio de prácticas con la empresa *Tractament i Selecció de Residus S.A.*, busca complementar la elaboración de un estudio, de una propuesta técnica y de la memoria de un proyecto ejecutivo que actualmente una empresa externa está realizando. El contenido de este proyecto gira entorno de la substitución del actual sistema de reducción de emisiones de NO_x que se utiliza en el corriente gaseoso producido por la incineración de residuos. El método utilizado actualmente, un sistema Selectivo Reductor No Catalítico (SNCR) con dosificación de urea, permite reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno hasta unos niveles que actualmente cumplen la legislación vigente. Sin embargo, se prevé que se regulen estas emisiones de forma más estricta en los próximos años. Es por eso por lo que la empresa TERSA ya ha iniciado un proyecto para instalar un sistema de eliminación de óxidos de nitrógeno más eficiente, de forma que les permita cumplir los requisitos de futuras legislaciones.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la propuesta de solución que se plantea: un sistema Selectivo Catalítico Reductor (SCR). Apoyándose en el trabajo, ofertas técnicas y documentación que se pueda obtener del proyectista que está trabajando en esta implementación, además de la investigación de documentación adicional, esta memoria busca justificar el motivo de la elección de este SCR, su evaluación económica y parametrización técnica. La intención es, pues, plantear cómo se realizaría un estudio y proyecto de este tipo en un caso real de una empresa que opera una planta incineradora de residuos. Realizar este trabajo de forma paralela al que está haciendo la empresa proyectista servirá para poder comparar las conclusiones y propuestas de ambos estudios, reforzándose mutuamente.

Abstract

This final degree project, associated to an internship contract with the company *Tractament i Selecció de Residus S.A. (TERSA)*, is about complementing the elaboration of a study, a technical proposal and documentation of an executive project that nowadays an external engineer is working on it. This project is about the substitution of the current NO_x emission reduction, applied at the gaseous flow produced on waste incineration. Nowadays, a Selective Non-Catalytic Reduction system (SNCR), with urea dosage, is what reduces NO_x and keeps it below legal limits. However, it is thought that future legislations are going to be stricter on that. That is the main reason why TERSA has initiated a project for implementing a new and more efficient system, in order to have a more effective reduction of NO_x emissions and to adapt future legislations.

The aim of this project is studying the proposed solution: a Selective Catalytic Reduction system (SCR). Leaning on the work, technical offers and documentation obtained from the projecter who is working on this implementation, added to the research of additional information about, this memory wants to justify why choosing this SCR solution, it's economical evaluation, and the technical parameterization. So the intention is to pose how would a study in a real case of a company that operates an urban waste incineration plant be done. Elaborating this project on a parallel way with the work that the projecter is doing will provide the opportunity to compare the conclusions and proposals of both, strengthening each other.

Agraïments

Molt breument, voldria agrair a l'empresa *Tractament i Selecció de Residus, TERSA* per l'oportunitat que se m'ha brindat. Agrair al sr. Alessandro Leotta, el meu tutor, per permetre'm allargar la meva estància a la planta amb un segon contracte de pràctiques que em permetés realitzar aquest TFG paral·lelament a les meves feines allà.

Agrair també a la Raquel Llauet pel dia a dia a l'empresa, i per tot el que he pogut aprendre estant a les seves ordres. També a tots els treballadors, en especial a Raül Casillas, per el bon tracte rebut i el clima de distensió i amistat en el que he pogut desenvolupar la meva primera experiència laboral.

També agrair a Francesc Estrany, el meu tutor acadèmic del present treball, per la seva dedicació i disponibilitat. Considero que ha sigut de gran ajuda com sempre s'ha mostrat atent a dubtes i peticions d'ajuda per part meva durant l'elaboració del TFG.

Per últim, agrair també a tots aquells que han sumat algun gra de sorra a que aquests 4 anys universitaris, que culminen en aquest treball, hagin sigut una experiència de creixement personal i professional. Familiars, professors, amics i companys que heu contribuït a que aquesta època hagi sigut tant satisfactòria per mi, moltes gràcies.

Glossari

ABREVIACIONS I SIGLES:

TERSA. - Tractament i Selecció de Residus S.A.

PVE. - Planta de Valorització de Residus.

NO_x. - Òxids de nitrogen.

SCR. - Sistema Selectiu Catalític Reductor.

B:SM. - Barcelona Serveis Municipals.

AMB. - Àrea Metropolitana de Barcelona.

RSU. - Residus Sòlids Urbans.

PCI. - Poder Calorífic Inferior.

UE. - Unió Europea.

SNCR. - Sistema Selectiu No Catalític Reductor.

OMS. - Organització Mundial de la Salut.

BREF. - Documents de referència BAT.

BAT. - Best Available Techniques.

EA. - Energia d'Activació.

NSR. - *Normalized Stoichiometric Ratio*.

PFR. - *Pug Flow Reactor*, reactor de flux de pistó.

UNITATS:

tn. - Tones, unitat de massa.

t. - Tones, unitat de massa.

kg. - Kilograms, unitat de massa.

h. - Hores, unitat de temps.

MWh. - Mega Watts hora, unitat d'energia.

kWh. - Kilowatts hora, unitat d'energia.

°C. - Graus Celsius, unitat de temperatura.

MW. - Mega Watts, unitat de potència.

m^3 . - Metres cúbics, unitat de volum.

kcal. - Kilocalories, unitat d'energia.

bars. - Bars, unitat de pressió.

mg/Nm^3 . - Mil·ligram per metre cúbic normalitzat, unitat de concentració

K. - Graus Kelvin, unitat de temperatura.

kPa. - Kilo Pascals, unitat de pressió.

g/mol . - grams per mol, unitat de massa molar.

g/mL . - Grams per mil·lilitre, unitat de densitat.

ppb. - Parts per bilió, unitat de concentració. (Fa referència al bilió anglosaxó, és a dir, 10^9).

$\mu\text{g}/\text{m}^3$. - Micrograms per metre cúbic, unitat de concentració.

MWth. - Mega Watts tèrmics, unitat de potència.

°F. - Graus Fahrenheit, unitat de temperatura.

mol. - Mols, unitat de matèria

ppm. - Parts per milió, unitat de concentració.

nm. - Nanòmetres, unitat de distància.

Nm^3/h . - Metres cúbics normalitzats per hora, unitat de cabal volumètric.

hPa. - Hecto Pascals, unitat de pressió.

kg/m^3 . - Kilograms per metre cúbic, unitat de densitat.

$\text{mPa}\cdot\text{s}$. - Mili Pascals per segon, unitat de viscositat.

€. - Euros, unitat monetària.

\$. - Dòlars, unitat monetària.

mm. - Mil·límetres, unitat de distància.

psig. - Lliura per polzada quadrada, unitat de pressió relativa.

atm. - Atmosferes, unitat de pressió.

mbar. - Milibars, unitat de pressió.

Pa. - Pascals, unitat de pressió.



m^3/h . - Metres cúbics per hora, unitat de cabal volumètric.

in^2 . - Polzades quadrades, unitat d'àrea.

cm^2 . - Centímetres quadrats, unitat d'àrea.

m^2 . - Metres quadrats, unitat d'àrea.

$\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{s}$. - Mols per kilogram de catalitzador i per segon, unitat de velocitat de reacció.

J. - Joules, unitat d'energia.

m. - Metres, unitat de distància.

m/s . - Metres per segon, unitat de velocitat.

s. - Segons, unitat de temps.

m^3/s . - Metres cúbics per segon, unitat de cabal.

bar a. - Bars absoluts, unitat de pressió absoluta.

kJ. - Kilo Joules, unitat d'energia.

kW. - Kilo Watts, unitat de potència.

Índex

RESUM	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
AGRAÏMENTS	V
GLOSSARI	VI
1. INTRODUCCIÓ	1
1.1. Objectius del treball	1
1.2. Abast del treball	1
2. ANTECEDENTS	2
2.1. L'empresa	2
2.1.1. Objecte social i activitat de TERSA	2
2.1.2. Descripció de la planta d'incineració.....	3
2.2. Els òxids de nitrogen.....	10
2.2.1. Caracterització dels NO _x	10
2.2.2. Impacte ambiental dels NO _x	11
2.2.3. Emissions de NO _x a Espanya.....	18
2.3. Legislació.....	19
2.4. Cas d'estudi	21
2.4.1. Motivacions de la elaboració del projecte per part de l'empresa.....	21
2.4.2. Fase actual del projecte per part de l'empresa	22
2.4.3. Delimitació del contingut del present TFG.....	22
3. FONAMENTS TEÒRICS DE LA REDUCCIÓ DE NO_x	23
3.1. Generació dels NO _x en la combustió	23
3.1.1. Mecanismes de formació	23
3.1.2. Paràmetres que hi tenen influència	26
3.2. Mesures de reducció d'emissions de NO _x	28
3.2.1. Primàries.....	28
3.2.2. Secundàries.....	30
3.3. Justificació de la solució triada.....	43
4. PROPOSTA DE SUBSTITUCIÓ I PARAMETRITZACIÓ	46



4.1.	Requeriments del projecte.....	46
4.2.	Condicions de referència del corrent a tractar.....	46
4.3.	Selecció del reactiu i sistema d'emmagatzematge.....	47
4.3.1.	Càlcul del consum de NH ₃	48
4.3.2.	Tria del reactiu	49
4.3.3.	Disseny sistema d'emmagatzematge.....	51
4.4.	Sistema de bombeig i injecció del reactiu	55
4.5.	Cambra de reacció.....	56
4.5.1.	Selecció del catalitzador	56
4.5.2.	Configuració del reactor	57
4.5.3.	Parametrització del reactor.....	60
4.5.4.	Dimensionat final.....	66
4.6.	Intercanviadors de calor.....	68
4.6.1.	Caracterització corrents	69
4.7.	Ventiladors de tir	72
4.8.	Filosofia de control	74
5.	DISCUSSIÓ DE RESULTATS	76
6.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	79
	CONCLUSIONS	80
	ANÀLISI ECONÒMICA	81
	BIBLIOGRAFIA	87

1. Introducció

Aquesta memòria es realitza durant una estada de pràctiques a l'empresa *Tractament i Selecció de Residus S.A. (TERSA)*, la Planta de Valorització Energètica (PVE) de residus de Barcelona i Sant Adrià del Besós. Aquesta planta incineradora de residus urbans aprofita la crema d'aquests, un cop destriats, per a l'obtenció d'energia. Això requereix una feina de control de les emissions que aquesta combustió produeix, ja que la incineració de fracció resta emet diverses substàncies nocives pel medi ambient.

Aquest treball se centra en la eliminació dels òxids de nitrogen (NO i NO₂), un dels contaminants de l'aire més coneguts. En el cas d'aquesta empresa, actualment s'està desenvolupant un projecte executiu per a la substitució del seu sistema actual d'eliminació d'aquestes emissions. Es busca reduir aquest nivell de cara a adaptar-se a futures legislacions més estrictes. Aquest treball està vinculat a aquest projecte d'implementació i millora del sistema actual de reducció dels NO_x.

1.1. Objectius del treball

Aquest treball busca realitzar un estudi, de forma paral·lela al projecte executiu que s'està elaborant a l'empresa, sobre la millor solució a aquesta necessitat de canviar el sistema de reducció d'emissions de NO_x en la planta incineradora. Es tracta, doncs, d'un treball teòric de recerca d'informació i de parametrització tècnica d'una proposta de millora. El fet que alhora s'estigui elaborant un projecte real d'aquest caire permet que finalment els dos puguin ser comparats, i es puguin extreure conclusions respecte la semblança o diferència de la solució proposada en aquest treball i la que s'implementarà en l'empresa. L'objectiu és, doncs, veure com a partir d'un estudi teòric un projecte s'assimila i es plasma en un cas d'implementació real.

1.2. Abast del treball

Prenent informació de les prescripcions tècniques realitzades a l'empresa, a més d'altres fonts consultades en la recerca bibliogràfica, aquest treball s'encararà com un projecte executiu on s'afronti aquest cas. Inclourà, doncs, una parametrització tècnica, un estudi de resultats ambientals i un anàlisi econòmic. La intenció és cobrir la elaboració d'un projecte real, des que aquest es proposa fins al final de la fase d'enginyeria de detall. Tot i que el projecte real inclogui altres treballs complementaris, l'abast del present serà fins al disseny del sistema Selectiu Catalític de Reducció (SCR) com a tal.

2. Antecedents

2.1. L'empresa

2.1.1. Objecte social i activitat de TERSA

L'empresa *Tractament i Selecció de Residus S.A. (TERSA)* és una societat anònima que opera en l'àmbit públic de l'àrea metropolitana de Barcelona. Va ser constituïda l'any 1983, tot i que va adoptar la denominació actual l'any 1999. El seu capital social es distribueix entre Barcelona Serveis Municipals (B:SM) i Àrea Metropolitana de Barcelona (AMB). El seu objecte és la gestió de serveis públics mediambientals que contribueixin a l'economia circular, la gestió de residus urbans, la generació d'energies renovables i la conscienciació ciutadana per a la sostenibilitat.

La Planta de Valorització Energètica (PVE) de Sant Adrià del Besós és la instal·lació on s'emplaça aquest projecte. Aquesta planta incineradora s'encarrega de la re valorització de part dels residus no recollits selectivament dels 33 municipis de l'Àrea Metropolitana de Barcelona.

Mitjançant la incineració dels residus tractats s'obté energia elèctrica gràcies a unes calderes i dues turbines de vapor. Part d'aquesta energia s'utilitza per l'auto abastiment, mentre que una altra part es comercialitza. A més de l'aprofitament energètic, de la incineració s'obtenen altres materials valoritzables com terres i ferralles. Part del vapor que les calderes generen també es comercialitza. El residu que produeix aquest procés és la cendra, un residu que cal ser tractat de forma especial però que suposa una important reducció de pes i volum respecte la deixalla que es capta.

La següent taula mostra dades numèriques referents a aquest tractament:

Taula 1. Dades de producció històriques de la PVE entre 2013 i 2017. (1)

PRODUCCIÓ PVE	2013	2014	2015	2016	2017
INCINERACIÓ					
Residus Municipals tractats (t.)	299.538	291.037	351.103	363.261	368.791
Capacitat mecànica de valorització per forn (t/h)	14,09	15,12	14,78	15,05	15,14
Rendiment horari (H. Funcionament / H. Totals)	80,90	73,27	90,40	91,32	92,67
ELECTRICITAT (MWh)					
Producció (inclou conversió vapor Districlima)	172.566	164.436	207.414	204.491	215.592
Venda	140.787	128.278	166.986	168.742	175.327
Captació	350	343	236	733	226
Consum	22.063	20.699	23.489	22.939	23.370
kWh consumits per tona incinerada	73,7	71,1	66,9	63,1	63,4
kWh produïts per tona incinerada	576	565	591	563	585
ESCÒRIES (tn)					
Escòries (inclosa ferralla)	62.251	59.285	67.468	71.188	74.177
% per tona incinerada	20,8	20,4	19,2	19,6	20,1
Cendres (t)	10.582	10.365	12.645	12.499	12.810
% per tona incinerada	3,5	3,6	3,6	3,4	3,5
VENDA VAPOR					
Vapor venut Districlima (tn)	76.295	75.102	75.822	78.012	95.509
Equivalència vapor a Mwe	9.956	15.802	13.976	13.544	17.122

A partir de les dades mitjanes d'aquests 5 anys, es poden realitzar els càlculs de producció per cada certa quantitat de residus sòlids urbans (RSU). Així doncs, cada tona tractada produeix uns 576 kWh bruts d'electricitat (sense restar-ne els kWh consumits), 199,8 kg de material valoritzable i 35,2 kg de cendres.

2.1.2. Descripció de la planta d'incineració

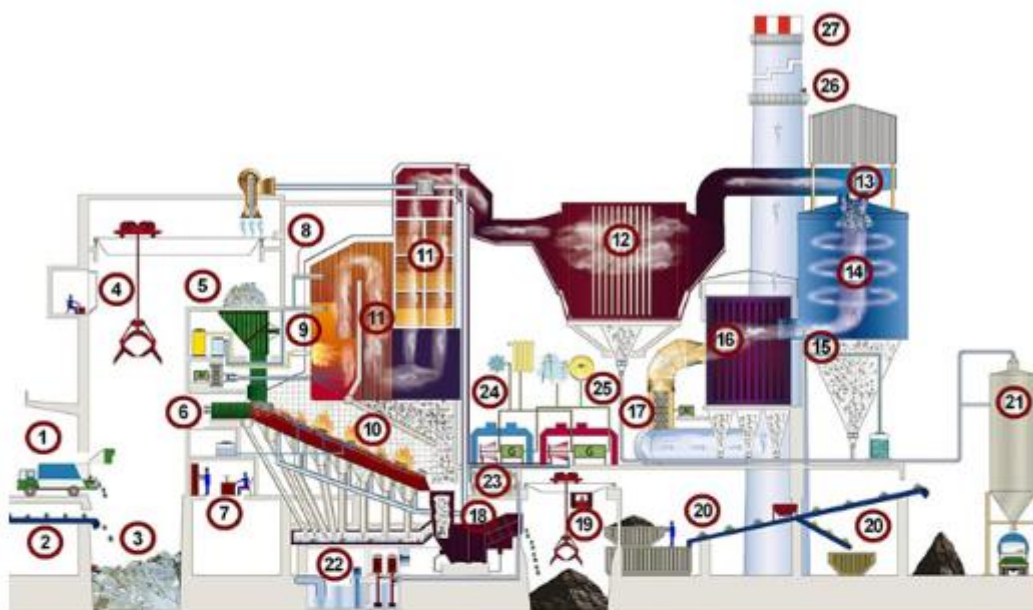
Segons les dades tècniques de l'empresa (1), la planta incineradora de la PVE de Sant Adrià del Besós consta de tres línies amb 14,5 t/h de capacitat cadascuna. Consten de forns de graelles lliscants que treballen a una temperatura mitjana de 900 °C. Cada forn té capacitat màxima de treball d'unes 8400 h/any, que correspon al 95,9% del temps. La generació d'energia elèctrica es produeix en dos turboalternadors de diferents potències: un ALSTOM/IEUMOT de 26 MW i un KKK de 5,5 MW.

El procés que segueix la planta es divideix en 5 etapes o blocs fonamentals:

- Emmagatzematge de RSU.

- Incineració – Recuperació.
- Re valorització energètica.
- Rentat de gasos i emissions atmosfèriques.
- Tractament d'aigua d'alimentació.

Esquema Planta de Valorització Energètica



- | | |
|--|---|
| 1 Zona plataforma de descàrrega | 15 Injecció de carbó actiu (CAT) |
| 2 Traspàs de rebuig de l'Ecoparc 3 al fossar PVE | 16 Filtre de mànigues (CAT) |
| 3 Fossar d'escombraries | 17 Ventilador de tir (CAT) |
| 4 Zona grues d'escombraries | 18 Canals de cendres i d'escòries (CAT) |
| 5 Tolva d'alimentació | 19 Evacuació d'escòries |
| 6 Empenyedor d'escombraries a les graelles | 20 Separació de terres (Extern a la PVE)) (CAT) |
| 7 Sala de control i comandament | 21 Receptor de les cendres volants (CAT) |
| 8 Injectors d'urea a la cambra de combustió | 22 Aigua de mar per a refrigeració (CAT) |
| 9 Cremadors a Gas Natural | 23 Condensadors (CAT) |
| 10 Graelles de combustió | 24 Turbina KKK (CAT) |
| 11 Zona de forn-caldera | 25 Turbina Alstom (CAT) |
| 12 Filtre de partícules electroestàtic | 26 Control de les emissions atmosfèriques (CAT) |
| 13 Atomitzador de dissolució de calç | 27 Xemeneia (CAT) |
| 14 Absorbidor de gasos àcids | |

Figura 1: Esquema de la PVE de Sant Adrià del Besòs. (1)

2.1.2.1. Emmagatzematge

Tal com s'ha mencionat en l'apartat 2.1.1, la PVE recull residus dels 33 municipis de l'àrea metropolitana de Barcelona. Aquests són transportats fins a les instal·lacions de TERSA, que consta d'una plataforma de maniobra i descàrrega per als camions. Aquests aboquen el seu contingut al fossar de residus, on es poden emmagatzemar fins a 5.800 m³ de RSU. Consta de 15 portes motoritzades situades a la plataforma per on es pot descarregar.

Per a assegurar una combustió correcta de RSU, cal tenir en compte 4 paràmetres: densitat, grau d'humitat, poder calorífic inferior (PCI) i relació carboni-nitrogen. El PCI és el que influeix més directament en l'eficàcia de la incineració, ja que si aquest no supera un valor mínim de 1000 kcal/kg és necessari afegir combustible addicional. Les escombraries tractades superen aquest mínim, ja que arriben a valors de 2800 kcal/kg (1). Tot i això, tant per assegurar aquest paràmetre com els altres 3 fonamentals, és necessari homogeneïtzar els residus emmagatzemats el màxim possible. És per això que el fossar disposa d'un pont grua equipat amb una cullera tipus pop, que permet que un operari pugui homogeneïtzar les deixalles, a més de carregar-les a les sitges de cada línia de procés.

De la fossa de residus s'aspira aire per ser utilitzat en els forns per assegurar la presència d'oxigen suficient a la combustió. Això alhora permet que el fossar estigui en depressió, evitant així emissions de pols a l'atmosfera i males olors.

2.1.2.2. Incineració – Recuperació

Aquesta etapa es considera el pilar central del procés de la planta. Consta de dos principals elements funcionals: els forns on es produeix la incineració que elimina el residu i produeix terres, ferralles i cendres, i les calderes que permeten la recuperació de la energia de la combustió.

Els tres forns, un per línia, són de tipus horitzontal amb tres seccions de graella amb pistes mòbils. La primera graella, que s'alimenta mitjançant un èmbol que empeny la deixalla de les sitges, té la funció de reduir la humitat del residu. A la segona graella es dona la combustió pròpiament, mentre que a la tercera s'apaguen els residus. La capacitat tèrmica de cada forn és de 33.000.000 kcal/h.

La Unió Europea (UE) fixa en la seva normativa (2) algunes de les condicions que cal aplicar a la incineració de residus. S'estableix, entre altres, que les instal·lacions s'establiran de forma que la temperatura dels gasos després de l'última injecció d'aire sigui de forma homogènia superior a 850 °C. És per això que la combustió es produeix a una temperatura mitjana de 900°C (1). Tot i que aquesta legislació no estableix cap paràmetre respecte la injecció d'aire a la combustió, és necessari que aquesta sigui l'adequada per complir les limitacions d'emissions atmosfèriques en els gasos de

sortida. Una combustió sense suficient excés d'aire faria que aquests nivells no es poguessin controlar. El sistema consta de tres injeccions d'aire: primari, secundari i terciari. El primari s'injecta a 220 °C a la part inferior de les graelles, mentre que el secundari s'injecta a la part frontal i nas les calderes. L'aire terciari s'utilitza com a refrigerant de les parets laterals de les graelles.

Cada forn consta d'una caldera que s'encarrega de recuperar l'energia de la combustió, convertint aigua en vapor sobreescalfat. Treballen a 40 bars de pressió i a uns 400 °C, produint 36 tn/h de vapor per línia. No es produeix vapor a més temperatura per evitar problemes de corrosió per embrutiment a les superfícies dels tubs. Cada caldera té tres conductes formats per parets de tubs amb membranes que contenen l'aigua pressuritzada. Es compon d'una cambra radiant, una pantalla, un sobreescalfador i l'economitzador.

Les restes de combustió passen per unes sitges i es condueixen a un canal de formigó on es refrigeren amb aigua. Aquestes escòries van a una rampa d'escorregut, on són separades i emmagatzemades per poder ser tractades posteriorment per tal de recuperar terres i ferralles.

2.1.2.3. Re valorització

Els elements principals d'aquesta etapa són les dues turbines que permeten l'aprofitament del vapor re-escalfat obtingut a les calderes. L'expansió d'aquest en les turbines, junt amb un alternador, permeten la producció d'energia elèctrica. Tal com s'ha mencionat anteriorment, un dels conjunts turboalternadors té una potència de 26 MW i l'altre de 5,5 MW.

Aproximadament un 10-15% de l'energia produïda s'aprofita per a la pròpia planta, mentre que la resta és venuda a la xarxa de distribució. Actualment s'està posant en marxa el projecte de comercialitzadora energètica pública *Barcelona Energia*, per la qual cosa molta de la producció que anteriorment es destinava a la xarxa ara es comercialitza en aquesta empresa. Segons les dades de la Taula 1, la mitjana d'energia produïda per any és de 192.899,8 MWh (dades de 2013 a 2017).

Finalment, el cicle tèrmic es tanca. El vapor utilitzat en les turbines és condensat mitjançant una refrigeració amb aigua de mar. Altres elements com el des gasificador, l'aerocondensador, i tot un sistema de dipòsits i canonades per a l'aigua i el vapor permeten que aquest cicle sigui tancat. Les pèrdues d'aigua queden minimitzades al màxim possible, de manera que el consum d'aigua per a les calderes és baix.

2.1.2.4. Emissions

En aquest bloc se centra aquest projecte, concretament en el tractament d'emissions. Els gasos produïts per les tres línies d'incineració son evacuats per una xemeneia. La combustió de residus,

però, produeix moltes substàncies nocives per als éssers vius i el medi ambient. L'emissió d'aquests compostos està regulat per la Unió Europea (2), amb la seva corresponent legislació d'àmbit estatal (3), de manera que es fixen uns valors màxims d'emissió diaris per a cada contaminant. Per tal de satisfer aquests requisits legals i per a reduir l'impacte ambiental, la planta incorpora sistemes de depuració de gasos a cada línia.

Les principals substàncies nocives que poden contenir els gasos producte de la incineració són diverses:

- Gasos àcids: ClH, FH, SO₂ i NO_x.
- Metalls pesats: plom (Pb), cadmi (Cd), arsènic (As) i mercuri (Hg).
- Compostos orgànics: clorobencens, clorofenols i hidrocarburs poliaromàtics (dibenzo furans i dioxines).
- Partícules.

Aquesta àmplia varietat de contaminants fa que els sistemes d'eliminació hagin de ser també diversos. Cada línia consta de tres fases de depuració per on el gas circula abans de ser expulsat per la xemeneia. Primerament, aquests gasos passen per uns electrofiltres que realitzen una primera filtració de partícules sòlides arrossegades. Posteriorment, els gasos s'introdueixen en un sistema semisec que consta d'un reactor amb atomitzador rotatiu. En aquesta fase s'utilitza hidròxid càlcic (Ca(OH)₂) per a la neutralització dels gasos àcids. Finalment, uns filtres de mànegues s'encarreguen de la darrera filtració de partícules fines.

Aquests elements del procés, però, no són els únics sistemes d'eliminació d'emissions nocives. Compostos com les dioxines (dibenzo parafines clorades) i els furans (dibenzo furans policlorats), a més de ser contaminants molt tòxics i amb efectes nocius sobre els éssers vius, tenen una eliminació problemàtica degut a la seva persistència i bioacumulació (4). A més, és difícil distingir les dioxines i furans formats a causa de la incineració i els ja continguts en el residu. Les condicions per a la incineració de RSU fixades per la legislació (2) (3) mencionades en l'apartat 2.1.2.2. *Incineració-Recuperació* permeten la reducció de la formació d'aquests compostos orgànics. És per això, entre altres motius, que als forns es treballa a més de 850 °C, amb un temps de residència mínim de 2 segons i amb un mínim de 6% de presència d'oxigen. La planta disposa a més d'un sistema d'injecció de carbó actiu a la sortida del reactor de neutralització que, a més de permetre l'adsorció de metalls pesats, també permet reduir les emissions de furans i dioxines.

Pel que fa a l'eliminació d'emissions de NO_x, la planta disposa d'un sistema d'injecció d'urea com a agent reductor que permet situar les emissions dels òxids de nitrogen per sota dels màxims legals. Aquest sistema, que s'anomena *Selectiu No Catalític de Reducció (SNCR)*, va ser instal·lat l'any 2005

per a complementar l'eliminació d'aquests gasos que el reactor de neutralització permet. En el punt 3.2. *Mesures de reducció d'emissions de NO_x* es desenvoluparà més extensament el funcionament d'aquest sistema, ja que aquest treball se centra en la seva substitució i millora.

A la sortida dels gasos per la xemeneia es controlen les emissions d'aquests compostos de forma contínua, a més de les mesures periòdiques que realitza una entitat autoritzada. D'aquesta manera, es compleixen els requisits legals de control d'emissions establerts per les lleis mencionades anteriorment (2) (3). A continuació s'exposen els valors mitjans d'emissions durant l'any 2018. Aquests han sigut calculats a l'Annex II a partir de les dades mensuals (o trimestrals segons el cas) publicades per la Generalitat (5), que són ahora calculats com a la mitjana mensual dels valors diaris.

Taula 2. Dades mitjanes d'emissions de l'any 2018.

Paràmetre	Valor límit diari (mg/Nm ³)	Valor promig anual (mg/Nm ³)
PST (Partícules)	10	2,97
CO (Monòxid de Carboni)	50	29,25
HCL (Àcid Clorhídric)	10	4,24
SO ₂ (Òxid de Sofre)	50	9,59
HF (Àcid Fluorhídric)	1	0,08
NO _x (Òxid de Nitrogen)	200	99,64
TOC (Carboni Orgànic Total)	10	1,92
Hg (Mercuri)	0,05	0,00
NH ₃ (Amoníac)	10	3,71
PCDD/PCDF (Dioxines/Furans)	0,1	0,02
METALLS (Sb,As,Pb,Cr,Co,Cu,Mn,Ni,V)	0,5	0,05

Totes les dades de la taula es mesuren en condicions normals (T=273,15 K i P=101,3 kPa) i corregides per a un valor d'oxigen sec del 11%. Es pot comprovar com tots els valors estan bastant per sota dels valors límit.

2.1.2.5. Tractament d'aigua

Com s'ha mencionat durant els anteriors apartats descriptius del procés, la PVE utilitza aigua per diverses funcions. La principal és l'alimentació de les calderes, que tot i funcionar en un cicle tancat necessiten reposar l'aigua que es perd degut a que el rendiment la recuperació no pot ser del 100%. L'aigua també és requerida per a la refrigeració del vapor de sortida dels turboalternadors, als condensadors. Per últim, hi ha un tercer ús d'aigua a la planta anomenat "aigua de procés". Aquest engloba tota aquella aigua necessària per a operacions de la planta que en requereixin, com poden

ser la dosificació d'urea o d'hidròxid càlcic mitjançant atomitzadors o la refrigeració de les restes dels residus després de la incineració.

Per satisfer aquestes necessitats d'aigua, la planta té dos fonts de subministrament: l'aigua de xarxa i l'aigua de la balsa de mar de captació. Depenent de per quin ús sigui l'aigua, però, aquesta ha de tenir unes característiques concretes. És per això que la planta disposa de diversos processos de tractament d'aigua per tal d'adequar cada cabal als requisits de la necessitat a la que es destina. L'aigua de refrigeració no requereix d'una alta qualitat, per la qual cosa s'utilitza directament aigua de mar. A la balsa se li dosifiquen els biocides (hipoclorit de sodi com a compost principal) necessaris per a l'eliminació d'algues, però l'aigua no passa per cap unitat de tractament. L'aigua de procés requereix una mica més de qualitat, és per això que s'utilitza aigua de xarxa.

És l'aigua d'alimentació de les calderes la que requereix més tractaments previs. Cal que es desmineralitzi i es desgasifiqui, ja que aquesta circularà pels tubs de les calderes i per les turbines. Sense un pretractament, les partícules de l'aigua produirien corrosió o incrustacions en aquests elements que dificultarien el pas de calor i deteriorarien el procés. Aquest condicionament, que s'aplica a l'aigua de xarxa, consta de tres etapes:

- Filtració i descarbonatació.
- Desmineralització: s'utilitza una planta amb membranes d'osmosi inversa i llits de resines d'intercanvi aniònic i catiònic.
- Desgasificació.

Un dels projectes més recents que va realitzar l'empresa és la construcció d'una planta dessaladora d'aigua de mar per complementar els tractaments d'aigua. Es va posar en marxa a mitjans del 2017, i s'encarrega de tractar uns 40 m³/h captats de la balsa de mar per tal d'estalviar consum d'aigua de xarxa a l'empresa. Consta de uns filtres de seguretat (filtre d'anelles i ultrafiltració) i dels mòduls de osmosi inversa, a més de dosificacions de dispersants i d'anticlor (metabisulfit de sodi). Actualment pràcticament tota l'aigua dessalada que produeix (uns 240 m³/dia) s'utilitza per als processos mencionats anteriorment. Part d'aquesta aigua dessalada també s'envia a les calderes, però ha de passar igualment per els tres pretractaments mencionats anteriorment.

2.2. Els òxids de nitrogen

2.2.1. Caracterització dels NO_x

El principal objectiu del projecte que s'estudia en aquesta memòria és la reducció d'un dels contaminants dels gasos producte de la combustió de RSU. Cal caracteritzar aquests compostos englobats sota el nom de òxids de nitrogen (NO_x). Els dos principals productes de la incineració contaminats que contenen nitrogen són l'òxid nítric (NO) i el diòxid de nitrogen (NO₂). El primer es forma a partir de l'oxigen i el nitrogen presents en l'aire (equació 2.1), en les condicions de temperatura i pressió adequades que es donen en les combustions. Els NO₂ es formen a posteriori, a causa de l'oxidació del NO (equació 2.2). La formació d'aquests dos compostos, doncs, està lligada pel següent sistema de reaccions (6).



2.2.1.1. Òxid Nítric (NO)

Component majoritari de les emissions respecte el NO₂, aproximadament un 95% (6) dels NO_x emesos a l'atmosfera són en forma d'òxid nítric. Es tracta d'un gas incolor, marró en altes concentracions a l'aire, amb una lleugera olor dolça (7). No és inflamable, però accelera la crema de material combustible degut al seu caràcter oxidant. És tòxic per inhalació, contacte ocular, i pot causar cremades en el contacte amb la pell (8). Pot provocar asfíxia.

Algunes de les seves propietats més bàsiques són les següents (7):

- Punt de fusió: -163,6 °C
- Punt d'ebullició: -151,7 °C
- Massa molecular: 30.01 g/mol
- Densitat relativa líquid (aigua= 1 g/mL): 1,27
- Densitat relativa gas (aire=1 g/mL): 1,036
- Solubilitat en aigua: bona, a condicions normals 1 volum es dissol en 21 volums d'aigua.

2.2.1.2. Diòxid de nitrogen (NO₂)

Tot i que no es produeix en tanta quantitat com el NO, és el compost més perillós de les emissions de NO_x. A una atmosfera de pressió i a 25 °C manté una reacció d'equilibri amb el seu dímer: el tetròxid de nitrogen (N₂O₄) (9) (Eq. 2.3).



Es tracta d'un gas de color marró vermellós amb una olor forta, oxidant i comburent però no inflamable. Presenta una elevada toxicitat per inhalació, a més de provocar greus cremades en el contacte amb la pell (10,11). En aquest aspecte és més perillós que el NO, a més de ser més asfixiant. En forma del seu dímer també presenta aquestes propietats perilloses per a l'ésser humà.

Les principals propietats dels NO₂ són les següents:

- Punt de fusió: -11,2 °C
- Punt d'ebullició: 21,2 °C
- Massa molecular: 46.01 g/mol
- Densitat relativa líquid (aigua= 1 g/mL): 1,45
- Densitat relativa gas (aire=1 g/mL): 1,58
- Solubilitat en aigua: bona, propiciant la formació d'àcid nítric (HNO₃).

2.2.1.3. Òxid nítrós (N₂O)

Molts cops s'inclou aquest compost quan es caracteritzen els NO_x, sobretot quan es parla d'emissions produïdes per combustions. El N₂O pot ser produït en petites quantitats per la pròpia combustió, o com a producte no desitjat dels sistemes de reducció dels òxids de nitrogen. És un gas incolor, amb aroma i sabor dolç. No és inflamable ni tòxic, de fet té aplicacions en camps com la odontologia degut a les seves propietats narcòtiques (9). A diferència dels dos NO_x principals (NO i NO₂) el N₂O no és tòxic ni directament nociu per als éssers humans. L'altra diferència important respecte els altres dos compostos és la seva vida mitjana en l'atmosfera. Mentre els dos principals contaminants hi persisteixen durant períodes que es compten en dies, els N₂O tenen uns 114 anys de vida mitjana (12).

2.2.2. Impacte ambiental dels NO_x

Els NO_x estan presents a l'atmosfera majoritàriament en forma de N₂O, tot i que de forma minoritària també trobem NO i NO₂ en l'aire atmosfèric (13). La presència dels primers s'associa majoritàriament a fonts naturals, mentre que els segons provenen sobretot de l'activitat humana, principalment com a producte de combustions. Així doncs, en ambients urbans (vehicles) o industrials (generació elèctrica), un 75% (10) dels NO_x presents en l'atmosfera provenen de la combustió.

La següent taula mostra el pes de la presència dels NO_x en la composició de l'aire atmosfèric:

Taula 3. Composició de l'aire net i sec (13).

	Concentració (% volum)	Pes total (milions de tones)
Nitrogen (N ₂)	78,09	4.220.000.000
Oxigen (O ₂)	20,95	1.290.000.000
Argó (Ar)	0,93	72.000.000
Diòxid de carboni (CO ₂)	0,032	2.700.000
Neó (Ne)	0,0018	70.000
Heli (He)	0,00052	4.000
Metà (CH ₄)	0,00015	4.600
Criptó (Kr)	0,0001	16.200
Hidrogen (H ₂)	0,00005	190
Òxid nítric (N ₂ O)	0,00002	1.700
Monòxid de carboni (CO)	0,00001	540
Xenó (Xe)	0,000008	2.000
Ozó (O ₃)	0,000002	190
Amoníac (NH ₃)	0,0000006	21
Diòxid de nitrogen (NO ₂)	0,0000001	9
Òxid nítric (NO)	0,00000006	3
Diòxid de sofre (SO ₂)	0,00000002	2
Sulfur de hidrogen (H ₂ S)	0,00000002	1

Tal com s'ha mencionat, es demostra amb aquestes dades que la quantitat de N₂O present a l'aire es major que la de NO i NO₂. La llarga vida mitja dels òxids nítrics fa que aquests puguin arribar a l'alta atmosfera, distribuint-se de forma homogènia. Aquesta distribució ratifica el fet que la principal font d'emissió d'aquest compost és natural, en contraposició al NO i el NO₂, que registren concentracions més altes en àrees properes a urbanitzacions o a instal·lacions industrials (9). La concentració a l'atmosfera de N₂O registrada l'any 1998 és de 314 ppb, i s'estima una taxa d'augment anual de 0,8 ppb a l'any (12). Aquest augment és degut a l'activitat humana, tot i no ser aquesta la principal font d'emissions. Tot i que, com s'ha mencionat, en certs casos s'inclou el N₂O dins dels òxids de nitrogen degut a les seves reaccions en comú, pel que fa a l'estudi de l'impacte ambiental no té sentit incloure'ls en el mateix perfil que els NO_x. L'òxid nítric és un dels principals

gasos que provoquen l'efecte hivernacle (9), mentre que el NO i el NO₂ tenen una baixa vida mitja a l'atmosfera i provoquen impactes molt diferents, que es comentaran a continuació.

2.2.2.1. Impactes locals

Aquest impacte fa referència a l'efecte dels NO_x en zones properes als principals punts d'emissió, ja que la seva presència en l'aire és heterogènia. En aquest cas, es parla de perjudicis que afecten sobretot a la salut humana si hi ha un temps d'exposició a certes concentracions en l'aire. Tant el NO com el NO₂ són substàncies tòxiques i corrosives per al contacte cutani i la inhalació. Pel que fa al contacte cutani, provoca irritacions i cremades greus degut al seu caràcter corrosiu.

Un curt temps d'exposició pot originar problemes edemes pulmonars que no es detecten fins a unes hores posteriors, a més de la reducció de la capacitat pulmonar i major sensibilitat. Exposicions més perllongades poden causar danys irreversibles en el sistema respiratori, ja que aquest absorbeix la majoria dels compostos inhalats. El sistema immunitari també es veu afectat, reduint la resistència a infeccions de tipus respiratori. Les poblacions sensibles, com nens o asmàtics, es veuen més afectades en casos de inhalació de NO_x (9) (10).

La Organització Mundial de la Salut (OMS) realitza estudis per determinar els valors màxims de concentració de NO₂ en l'aire per a una exposició sense riscos per la salut. Aquests valors es referencien als diòxids de nitrogen perquè aquest és el component més tòxic, a més de perquè la majoria de NO s'oxida a NO₂ per acció de l'ozó (14).

Taula 4. Valors màxims recomanats per la OMS de concentració de NO₂ per a la exposició (14).

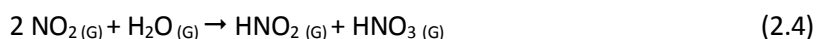
Valors màxims anuals	40 µg/m ³ , de valor mitjà d'exposició anual.
Valors màxims horaris	200 µg/m ³ , de valor mitjà d'exposició en una hora.

2.2.2.2. Impactes regionals

Aquests efectes de la presència dels NO_x a l'atmosfera fan referència a tots aquells impactes que puguin afectar a una major extensió de territori com pot ser un país o una zona geogràfica. Es tracta, doncs, d'impactes que es poden manifestar a centenars de quilòmetres de la zona urbana o industrial d'emissió. Els dos fenòmens principals són la deposició àcida i la pol·lució fotoquímica (smog).

El primer efecte fa referència a la deposició al sòl d'espècies àcides com l'àcid nítric (HNO₃) o l'àcid sulfúric (H₂SO₄), majoritàriament provocada per la evolució química fins a àcids dels òxids de sofre i de nitrogen presents a l'aire. Aquestes espècies danyen els ecosistemes aquàtics i terrestres, a

més de modificar els equilibris químics del sòl i empobrint-lo en minerals i nutrients (15). En el cas dels NO_x, les reaccions que propicien l'aparició d'espècies àcides en l'atmosfera són les següents (9):



Tot i que en aquestes equacions només apareix el NO₂, cal recordar l'equació 2.2 per la qual els NO es transformen ràpidament en NO₂ per al contacte amb l'aire. Així doncs, les emissions de NO₂ també són responsables de les deposicions àcides.

Així doncs, quan unes emissions de NO_x reaccionen a l'atmosfera amb la humitat present formen aquestes espècies àcides, un procés que s'anomena deposició humida. Fins que aquesta pugui arribar a depositar-se al sòl en forma de l'anomenada pluja àcida, però, pot viatjar llargues distàncies, de forma que l'impacte passa de donar-se a zones locals d'altres emissions a ser un impacte regional. Aquesta fenomen de la pluja àcida també produeix altres efectes més enllà de l'impacte al sòl, com per exemple la corrosió d'estructures.

La *smog* o boira fotoquímica, el segon principal impacte a nivell regional, és una mescla d'agents contaminants formada, entre altres motius, per la presència de NO_x en l'atmosfera. Aquests, combinats amb altres compostos com el CO o compostos orgànics volàtils (COV's) formen contaminants per reaccions que són propiciades per la incidència de la llum solar. El producte més nociu format és l'ozó (O₃), tot i que també es forma peroxiacil nitrats (PAN), aldehids, compostos nitrats i peròxids d'hidrogen.

Aquestes reaccions venen donades per mecanismes basats en radicals lliures, que apareixen com a producte de la fotodissociació del NO₂. A partir d'aquesta reacció es dona la següent seqüència de reaccions, anomenada cicle fotolític del NO₂:



Com es pot observar, aquest conjunt de reaccions configura un cicle en el qual es forma i es dissocia l'ozó. El terme "h·ν" que apareix en la reacció 2.6 fa referència a l'energia de la llum, agent sense el qual no es produiria la dissociació del NO₂. En aquest cicle de reaccions, però, part del NO és consumit en altres reaccions amb hidrocarburs. Això fa que en la reacció 2.8 no es pugui consumir

tot el O₃ que s'està generant, de manera que aquest contaminant es va acumulant. En la formació de smog, doncs, els NO_x són responsables del principal contaminant d'aquest fenomen (6) (16).

Els riscos vinculats amb la formació de boira fotoquímica són els següents:

- Danys a l'aparell respiratori.
- Irritacions oculars.
- Danys sobre la vegetació.
- Efectes sobre certs materials estructurals, sobretot els plàstics.
- Contribució a l'efecte hivernacle, ja que l'ozó és un dels compostos principals que propicia aquest fenomen.



Figura 2. Exemple de l'impacte visual de la boira fotoquímica (16).

2.2.2.3. Impactes globals

Els impactes globals fan referència a aquells efectes que les emissions de NO_x poden produir a escala mundial. Com s'ha vist en el punt anterior (2.2.2.2.) el NO₂ té una interacció reactiva amb l'ozó (O₃). Tot i que anteriorment s'ha presentat aquest compost de tres oxígens com un contaminat format en la boira fotoquímica, aquest també provoca efectes beneficiosos en altres punts de l'atmosfera, com l'acció de la capa d'ozó de l'estratosfera. Si els NO_x contribueixen en part a la degradació d'aquesta, l'abast de les conseqüències és de nivell global.

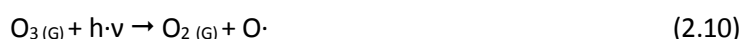
La degradació de la capa d'ozó estratosfèrica és un fenomen bastant popular. Des de la firma per part de 28 països del Conveni de Viena (22 de març de 1985), les mesures per protegir la capa d'ozó han estat en el punt de mira. Aquestes es recullen en el Protocol de Montreal (setembre de 1987), que exigeix limitacions per a més de 100 substàncies que poden contribuir a aquesta degradació, entre les quals es troben els NO_x i els N₂O (17).

El principal efecte beneficiós de la capa d'ozó és per als humans, ja que aquesta capa absorbeix radiacions ultraviolades provinents del Sol (18). L'ozó es forma a l'estratosfera gràcies a les radiacions ultraviolades d'alta energia. La incidència d'aquests rajos sobre una molècula d'oxigen fa que aquesta es dissociï dos àtoms d'oxigen lliure (O):



Aquest oxigen atòmic s'acostuma a combinar amb una altra molècula d'oxigen i torna a formar una molècula d'ozó (reacció 2.7). La alta presència d'oxigen a l'atmosfera permet que la radiació ultraviolada d'alta energia sigui completament absorbida.

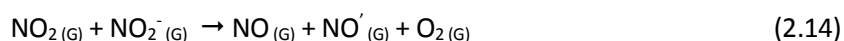
L'ozó, per altra banda, és l'encarregat d'absorbir la radiació ultraviolada d'energies més baixes que també pot ser perjudicial per la vida. Quan aquesta radiació incideix en una molècula d'ozó, la dissocia en una molècula d'oxigen (O₂) i en oxigen monoatòmic (19):



L'oxigen atòmic produït en la degradació de l'ozó normalment tornarà a formar O₃ amb una altra molècula d'oxigen, completant l'anomenat cicle ozó-oxigen (19). En aquest cicle també hi intervenen compostos de nitrogen (N), hidrogen (H), clor (Cl) i brom (Br) presents en l'atmosfera de forma natural. Aquests reaccionen amb l'ozó produint molècules d'oxigen, de manera que equilibren l'ozó format a causa de la radiació. D'aquesta manera, el cicle ozó-oxigen es manté.

L'augment de les concentracions de certs compostos en l'atmosfera per causes humanes propicia aquestes reaccions secundàries del cicle i trenca l'equilibri. Emissions massives de clorofluorocarburs (CFCs), hidroclorofluorocarbonis (HCFC), hidrobromofluorocarbonis (HBFC), tetraclorurs de carboni, metilcloroform, bromur de metil, i òxids nitrosos, entre d'altres, provoquen la presència de compostos que alteren l'equilibri i provoquen aquesta degradació de la capa d'ozó que té com a conseqüència la pèrdua de protecció davant de radiacions ultraviolades d'energies mitjanes (6). S'estima en un 20% (6) la contribució dels NO_x en aquests processos de destrucció, concretament en un paper determinant en combinació amb espècies hidrogenades i clorades.

De forma resumida, els mecanismes de destrucció d'O₃ propiciats pels NO_x comprenen les següents reaccions:

Primer mecanisme:**Segon mecanisme:**

Pel altra banda, també es parla de l'increment de l'efecte hivernacle com un dels impactes globals de la emissió de NO_x. De forma molt resumida, aquest fenomen es basa en la conservació a l'atmosfera de part de l'energia que el Sol proporciona, de forma que la temperatura de la Terra augmenta. Les radiacions solars arriben en ones de freqüències molt altes, i són retornades com a energia amb ones més baixes.

Aquest fenomen es produeix de forma natural i és beneficiós per a la vida al planeta. Les emissions produïdes per l'activitat humana, però, estan produint un augment d'aquest efecte amb conseqüències negatives. Segons el IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), durant els últims 100 anys la temperatura mitjana ha augmentat 0,6 °C, provocant efectes sobre ecosistemes, desglaç, augment del nivell dels mars, i altres impactes negatius (20).

Hi ha sis principals gasos que influeixen en aquest fenomen: diòxid de carboni (CO₂), metà (CH₄), òxid nitrós (N₂O), hidrofluorocarboni (HFC), perfluorocarboni (PFC) i hexafluorur de sofre (SF₆) (21). La contribució dels òxids nitrosos pot ser directa o indirecta. S'estima la contribució d'aquest compost al canvi climàtic en un 6% (6), i es calcula que l'impacte climàtic de l'emissió d'un kilogram de N₂O és 230 vegades el de la mateixa massa de CO₂.

Indirectament, els NO_x contribueixen a l'escalfament global mitjançant la boira fotoquímica ja mencionada en el punt 2.2.2.2., ja que l'augment de ozó que aquests provoquen també absorbeix radiacions infraroges i contribueix a l'augment de la temperatura mitja global en aproximadament 1 °C cada 15-20 anys (6) (22).

2.2.3. Emissions de NO_x a Espanya

Per concloure aquest apartat d'impacte ambiental, s'estudiarà breument quins són els nivells d'emissions actuals en el nostre àmbit regional. Les dades que s'estudiaran són les dels registres històrics de qualitat de l'aire que fa el govern espanyol (23). Les últimes referències publicades corresponen a l'any 2017, concretament als límits màxims de NO_2 marcats per la OMS.



Figura 3. Mapa de zones segons si s'ha superat el valor horari màxim de NO_2 (23).



Figura 4. Mapa de zones segons si s'ha superat el valor anual màxim de NO_2 (23).

Mentre que els valors límit horaris de 200 µg/m³ només s'excedeixen de forma repetida (més de 18 vegades) a la zona de la capital, els límits mitjans anuals s'excedeixen a 6 llocs diferents. Tots ells coincideixen amb àrees urbanes o industrials, ja que tal com s'ha explicat, la distribució dels NO_x és heterogènia i es concentra en aquest tipus d'ambients.

2.3. Legislació

El 17 de desembre del 2010 es va publicar la nova directiva del Parlament Europeu i del Consell de la Unió Europea sobre les emissions industrials: la Directiva 2010/75/UE (2). Posteriorment, aquesta legislació es transposa a l'àmbit estatal mitjançant el Reial Decret 815/2013, aprovat el 19 d'octubre de 2013 (3). Aquests documents, actualment amb legalitat vigent, fixen quins són els límits d'emissions de NO_x per a diferents tipus d'instal·lacions d'incineració de residus.

Taula 5. Valors mitjans diaris límit, en mg/Nm³, per a la incineració de RSU (3).

Contaminantes	< 50 MWth	50 a 100 MWth	100 a 300 MWth	> 300 MWth
SO ₂		850	200	200
NO _x		400	200	200
Partícules	50	50	30	30

Actualment, doncs, per a una instal·lació com la PVE de TERSA, els límits mitjans diaris pels quals s'haurà de treballar per sota són de 200 mg/Nm³ per als NO_x. Per altra banda, la Generalitat de Catalunya estableix en el Decret 226/2006 certes zones de protecció especial on aquest contaminant atmosfèric presenta altes concentracions. Aquest obliga a adoptar plans d'actuació especials per tal de reduir la presència d'aquests compostos. Pel que fa a la comarca del Barcelonès, s'estableixen com a zones de protecció especial els municipis de Barcelona, Badalona, l'Hospitalet de Llobregat, Sant Adrià de Besòs i Santa Coloma de Gramenet (24).

Més enllà de la legislació vigent, actualment s'està especulant amb la possibilitat d'una futura llei més restrictiva amb les emissions de les plantes d'incineració de residus (25). El principal indicatiu d'aquesta creença és la publicació del primer esborrany del document BREF de referència per a la incineració de residus el desembre de 2018. Aquests documents elaborats per la Comunitat Europea, també anomenats BAT (*Best Available Techniques*) Reference Document, busquen proporcionar una informació tècnica de forma pública i accessible que serveixi com a referència per a adaptar-se a les exigències legals.

Aquest esborrany conté la següent taula:

Table 5.5: BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for NO_x and CO emissions to air from incineration and for NH₃ emissions from the use of SNCR and/or SCR

Parameter	BAT-AEL (mg/Nm ³)		Averaging period
	New plant	Existing plant	
NO _x	50–120 ⁽¹⁾	50–150 ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Daily average
CO	10–50	10–50	
NH ₃	3–10 ⁽³⁾	3–10 ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	

(¹) The lower end of the BAT-AEL range can be achieved when using SCR.
(²) The higher end of the BAT-AEL range is 180 mg/Nm³ where SCR is not applicable.
(³) The lower end of the BAT-AEL range can be achieved when using SCR.
(⁴) For existing plants fitted with SNCR without wet abatement techniques, the higher end of the BAT-AEL range is 15 mg/Nm³.

Figura 5. Taula d'emissions per a plantes incineradores de residus que utilitzin SNCR o SCR (26).

Aquest document esborrany, doncs, fa referència a valors màxims d'emissions de NO_x de 150 i 180 mg/Nm³. A més, menciona clarament el sistema Selectiu Catalític Reductor com a sistema per a minimitzar les emissions. Tot i que aquests documents no tenen efectes legals, que en aquests aparegui clarament la possibilitat de reduir les emissions mitjançant sistemes SCR pot conduir a que les futures restriccions legals es basin en aquests valors límit. És per això que moltes empreses que gestionen PVE s'estan plantejant la incorporació d'aquests sistemes per adaptar les emissions a possibles canvis en un futur.

2.4. Cas d'estudi

2.4.1. Motivacions de la elaboració del projecte per part de l'empresa

Al punt 2.1.2.4. s'han comentat els diferents elements actualment presents a la planta per tal de tractar els gasos producte de la combustió de RSU. Entre ells, es troba el sistema SNCR amb dosificació d'urea, l'encarregat de mantenir les emissions dels NO_x per sota dels límits mitjans diaris vigents. Els motius que fan plantejar a l'empresa TERSA la seva substitució i millora són diversos:

- Com ja s'ha mencionat en el punt anterior com moltes empreses, degut a la informació de l'esborrany del BREF sobre les emissions de NO_x, estan optant per instal·lar un SCR. Tot i que encara no s'estigui plantejant un canvi dels límits d'emissions marcades per llei, la informació que contenen aquests documents han motivat decisions d'iniciar projectes per adaptar aquestes emissions a futurs canvis. En el cas de TERSA, aquesta empresa es planteja la implementació d'un SCR tal com el document BREF recomana per a obtenir valors d'emissions mínims.
- Per altra banda, també té un pes important en la decisió la localització de la PVE a Sant Adrià del Besòs, municipi on s'aplica el Decret 226/2006 anteriorment mencionat. Tot i que aquesta llei de la Generalitat no especifica uns valors límits, menciona la reducció de les emissions de NO_x en la mesura que sigui possible.
- Cal tenir en compte també la decisió de prescindir dels equips d'electrofiltres en el procés de depuració de gasos. Donada l'eficàcia de la resta d'elements, sobretot del filtre de mànigues per a l'eliminació de partícules en els gasos de combustió, aquests filtres conformen un element prescindible. Aquest desmantellament, que en principi es realitzarà durant l'aturada general de la PVE a finals del 2019, deixarà un espai en cadascuna de les 3 línies que es planteja aprofitar per a instal·lar els reactors del sistema SCR. La disponibilitat d'aquest espai extra se suma al fet de poder aprofitar l'aturada de planta per realitzar tot aquell muntatge que no es pugui fer amb les línies en marxa. Aquesta situació de calendari fa que l'empresa hagi decidit iniciar la fase d'elaboració del projecte d'implementació del SCR. Disposant d'aquest espai es considera que existeix la possibilitat d'instal·lar aquest sistema per reduir les emissions de NO_x i, per tant, implementar-lo significa complir les demandes del Decret 226/2006.
- A més de la ja mencionada adaptació a futures lleis més estrictes, iniciar aquest projecte també està motivat pel compromís i missió social i mediambiental de l'empresa TERSA. La reducció de les emissions actuals, amb un valor mitjà anual de 99,64 mg/Nm³, a uns valors propers a 50 mg/Nm³, tenint en compte la situació en una zona declarada de protecció

oficial per valors alts de concentracions de NO_x a l'aire, és una senyal de compromís amb l'entorn per part de l'empresa TERSA.

- Durant l'elaboració del present treball es va patir un episodi d'alta contaminació per NO₂ a l'Àrea Metropolitana de Barcelona. Les situacions d'Avís preventiu i d'Episodi de contaminació atmosfèrica van ser activades el 26 i 28 de febrer de 2019, respectivament. L'empresa va enviar uns correus electrònics a tots els treballadors (Annex III) informant de la situació on s'adjuntava el pla d'acció a seguir en ambdues situacions (Annex IV). Aquests episodis confirmen que les motivacions de l'empresa per a reduir les emissions de NO_x estan ben fonamentades.

2.4.2. Fase actual del projecte per part de l'empresa

Actualment s'han presentat els plec de prescripcions tècniques (Annex I) i els corresponents plec de condicions per a la licitació, buscant una empresa que s'encarregui de la redacció del projecte, de l'enginyeria de detall, del subministrament i la construcció dels equips. Un cop es va acabar la fase de valoració d'ofertes, es va adjudicar a un projectista la feina de disseny dels reactors del sistema SCR a implementar. Actualment la empresa es troba en fase de valorar les solucions proposades com a avantprojecte per part d'aquesta empresa triada, i a finals d'any s'iniciarà la implementació d'aquestes.

2.4.3. Delimitació del contingut del present TFG

Seguint una línia paral·lela a la definida per les motivacions descrites a l'apartat 2.4.1, el present TFG considera aquestes com a conduents a l'elaboració d'aquest projecte d'instal·lació d'un tractament dels efluent gasosos per a reduir les emissions de NO_x. Segons el calendari d'execució establert per l'empresa, però, aquest treball es realitzarà mentre el projectista elabora la oferta per l'empresa, però no durant la seva implementació.

El contingut de la present memòria, doncs, versarà sobre l'adopció de la solució més adient tècnicament i econòmicament, i posteriorment la realització del dimensionat i la resta de la parametrització de l'opció escollida. No es tindran en compte feines de disseny complementàries, relacionades amb el connexionat elèctric, la obra civil necessària per adaptar la instal·lació, etc. Només es tractarà el disseny dels diferents elements que conformen el sistema SCR.

3. Fonaments teòrics de la reducció de NO_x

3.1. Generació dels NO_x en la combustió

En els processos de combustió, tal com s'ha dit ja, la majoria dels NO_x que es produeixen es troben en forma d'òxid de nitrogen (NO). Això és degut a l'estabilitat d'aquest compost a les altes temperatures que es donen en la incineració de RSU, ja que un cop en contacte amb l'atmosfera la majoria es transformen en diòxids de nitrogen (NO₂) (eq. 2.2). L'estudi dels mecanismes de generació de NO_x en la combustió, i de les tècniques de reducció en processos industrials, se solen centrar en l'eliminació dels NO en concret, ja que són els que apareixen majoritàriament en la generació.

3.1.1. Mecanismes de formació

En un procés de combustió a nivell industrial es caracteritzen 3 tipus diferents de NO_x segons quines siguin les circumstàncies de la seva generació. Tot i que en els corrents de gasos produïts no es poden distingir segons el seu origen, és important conèixer aquests mecanismes diferents per tal de reduir les seves emissions. El tipus de formació determinarà sobretot quines mesures s'apliquen al propi procés d'incineració per prevenir la formació de NO_x (primàries), però en canvi tindrà poc pes sobre les mesures de reducció que es prenguin post-combustió (secundàries). Els NO_x es classifiquen doncs, segons la seva formació, en tèrmic, de combustible o immediat (27).

3.1.1.1. NO_x tèrmic

Es basa en la formació de NO_x a partir del nitrogen i l'oxigen presents a l'aire, quan aquest s'eleva a altes temperatures. Aquest mecanisme no es dona pel fet d'incinerar els RSU en si, sinó per l'oxidació del N₂ present en l'aire amb que s'alimenta la combustió a causa de les altes temperatures a les que es dona la incineració. El conjunt de reaccions que produeix el mecanisme està estudiat i s'anomena mecanisme Zeldovich (28):



La reacció 3.3 pot contribuir també en el procés de generació de NO, concretament en casos de estequiometria similar.

Aquest sistema reactiu també disposa d'unes equacions cinètiques que provenen d'uns estudis experimentals (29). Les constants d'aquestes equacions es determinen mitjançant les següents fórmules (28):

$$k_{3,1} = 1,8 \cdot 10^8 \cdot e^{-38370/T} \quad (3.4)$$

$$k_{3,2} = 1,8 \cdot 10^4 \cdot e^{-4680/T} \quad (3.5)$$

$$k_{3,3} = 7,1 \cdot 10^7 \cdot e^{-450/T} \quad (3.6)$$

Cadascuna d'aquestes fórmules fa referència a la reacció que té la k com a subíndex. En el cas de l'equació 3.4 s'aprecia un valor dins l'exponencial per sobre de la resta. Aquest valor correspon a l'energia d'activació (E_a), ja que cal una quantitat elevada d'energia per trencar el triple enllaç del N₂ present en l'aire atmosfèric. És per això que aquesta reacció es produeix a temperatures elevades, ja que aquestes poden reduir el factor exponencial de l'equació 3.4.

Per altra banda, es pot plantejar una equació del tipus Arrhenius per a modelitzar la generació de NO_x tèrmic (29):

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \cdot k_{3,1} \cdot [O^-] \cdot [N_2] \cdot e^{-E/RT} \quad (3.7)$$

Cal remarcar que aquesta equació 3.7 no està completa, però es busca que simplement serveixi com a model per explicar l'efecte d'altres factors en la formació de NO a més de la T. Com es pot apreciar, hi apareix la concentració d'oxigen atòmic [O] com a factor. Es pot dir, doncs, que la quantitat d'aire en excés incrementa la formació dels NO_x tèrmics, ja que l'oxigen atòmic prové de la dissociació de l'aire d'alimentació de la combustió. Per altra banda, el temps de residència també és un factor a tenir en compte, ja que a l'equació 3.7 apareix el diferencial de temps (dt) per expressar que es tracta d'una velocitat de formació. Així doncs, a cada instant de temps el NO es formarà a una velocitat diferent, probablement alta al principi i decreixent a mesura que les concentracions [N₂] i [O] disminueixin.

3.1.1.2. NO_x del combustible

Aquest mecanisme si que es dona directament a causa de la crema dels RSU. Tots aquells compostos orgànics presents que continguin nitrogen produeixen molècules de cianurs (principalment HCN) i amines (principalment NH₃). Aquests compostos intervenen en un gran nombre de reaccions, degut al seu caràcter radicalari. Es planteja com a procés de formació de NO_x del combustible el següent conjunt de reaccions (30):



En aquestes reaccions es demostra que els cianurs i les amines apareixen com a producte (reacció 3.8), i que posteriorment aquests són els responsables de la formació de NO. Els cianurs (HCN) passen per una etapa intermèdia on es transformen en CN⁻ (reacció 3.9) per posteriorment oxidarse i formar NO (3.10).

Pel que fa a les amines, la reacció 3.8 no contempla totes les possibilitats de formació d'aquests compostos. Els hidrocarburs radicalaris que poden contenir els RSU no sempre estaran en forma de CH, és per això que els podem definir com a CH_i. Segons el número d'hidrògens, la reacció donarà un producte diferent (30):



Aquests NH_{i-1} formats en la reacció 3.11 poden, alhora, reaccionar amb els NO per reduir-los i formar nitrogen gas (N₂). D'aquesta manera, s'estableix que una part del sistema reactiu condueix a la formació de NO, mentre que una altra part fa reaccionar aquest NO per convertir-lo en N₂. Quina de les dues parts és més activa i, per tant, quina és la quantitat final de formació de NO_x dependrà, entre altres coses, del tipus d'hidrocarburs (CH_i) que hi ha en els RSU de la incineració. Es tracta d'un paràmetre que no pot ser controlar.

La formació de NO_x del combustible dependrà sobretot de la concentració local d'oxigen i del contingut en nitrogen. A més, com més alt sigui el contingut de hidrocarburs radicalaris en els RSU, més HCN es formarà i per tant més NO_x. Si s'estudia la proporció entre aquests hidrocarburs i l'oxigen, l'augment de la proporció fa augmentar la generació de NO_x fins a un pic màxim, on aquesta comença a disminuir a causa de la falta d'oxigen. A diferència del NO_x tèrmic, la temperatura té menys efecte en la formació d'aquests compostos. És per això que per evitar generar massa NO_x per el combustible cal controlar la concentració de O₂ de forma exhaustiva i, per tant, l'aire que injectem a la incineració.

3.1.1.3. NO_x immediat

Es tracta d'un sistema de generació de NO_x basat en les mateixes reaccions que el punt anterior. La diferència radica en que aquestes no es produeixen durant la piròlisi del combustible, sinó en la pròpia flama. La presència d'hidrocarburs provinents de la combustió a la flama pot contribuir a la destrucció del triple enllaç del nitrogen molecular. Es tracta, un cop més, de la reacció 3.11, on es produeixen compostos nitrogenats intermedis que poden conduir a la formació de NO_x.

A partir d'aquests compostos, es pot formar NO si s'oxida en presència d'O₂, o poden reduir-se a N₂ combinant-se amb NO, tal com ja s'ha descrit en l'anterior punt. Hi ha una zona de la flama anomenada, zona d'oxidació, on amb presència d'oxigen es produirà aquesta generació de NO immediata. La concentració d'oxigen i la temperatura seran els principals factors que faran augmentar la producció de NO_x immediat.

3.1.2. Paràmetres que hi tenen influència

Un cop plantejades les diferents formes de generació de NO_x en la incineració de residus, cal tenir-les en compte per determinar quins factors poden afectar de forma conjunta a aquests 3 processos. Conèixer aquests factors és important de cara a condicionar i operar els forns incineradors per tal de reduir l'efecte de les tres formes de generació i, per tant, haver de tractar post-combustió la menor quantitat de NO_x possible.

La temperatura és un dels factors més importants per controlar la generació de NO_x, concretament té un gran efecte sobre el d'origen tèrmic. A partir de temperatures superiors a 2800 °F (aproximadament 1500 °C) la quantitat de NO_x tèrmic es dispara de forma exponencial (31). La normativa europea obliga a incinerar residus a temperatures superiors a 850 °C (2), per la qual cosa la majoria de plantes acostumen a treballar en un interval entre aquests dos valors (1000-1200 °C) per evitar generar excessius NO_x d'origen tèrmic.

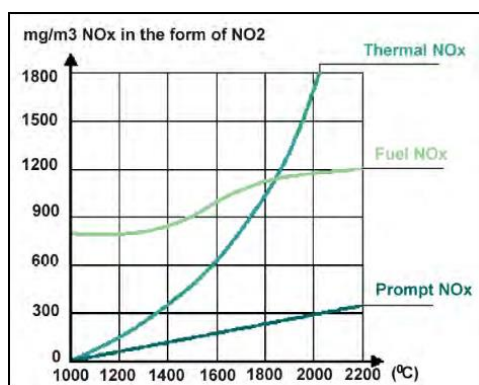


Figura 6. Dependència de la temperatura dels tres tipus de formació de NO_x en la incineració de residus (26).

Un altre factor a tenir en compte és l'excés d'aire amb el que es produeix la combustió, sobretot pel fet que aquest afecta als tres tipus de generació de combustible. En el cas del NO_x tèrmic, un excés d'aire augmenta la quantitat de NO generat fins a cert punt on s'obté un màxim. Més enllà d'aquest punt aquesta generació comença a decréixer, ja que la disminució de la temperatura que provoca l'excés d'aire compensa l'augment de NO_x causat per la cinètica de les reaccions. El mateix succeeix en els altres mecanismes reactius de forma més pronunciada, ja que la temperatura els afecta menys.

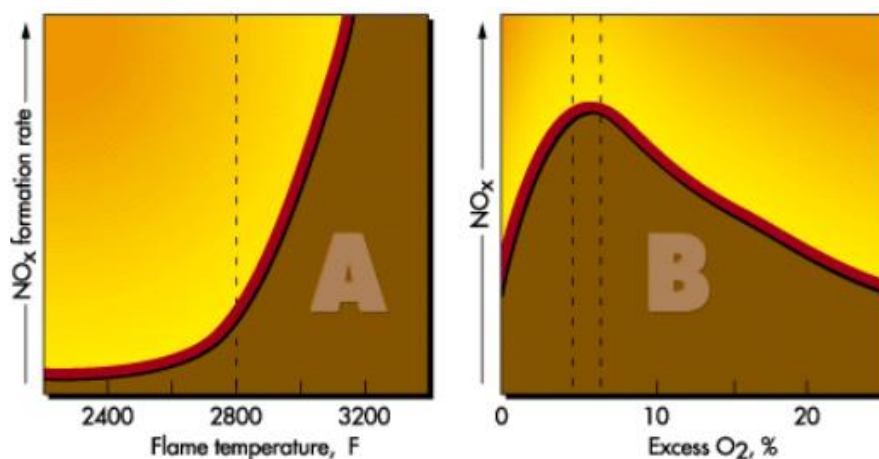


Figura 7. Efectes de la temperatura i l'excés d'aire en la generació de NO_x per incineració de RSU (31).

Treballar a certs nivells massa alts d'excés d' O_2 és inviable per a realitzar una bona incineració, ja que la temperatura es veuria massa afectada i això provocaria l'augment d'altres substàncies contaminants. Es busca treballar amb percentatges que no se situïn dins la zona de màxims de producció de NO_x , que es troba entre 5% i 7% d'excés d' O_2 (31). Aquest interval equival a un 25-35 % d'excés d'aire, ja que la composició d'aquest en oxigen és aproximadament del 21%.

Els altres principals factors d'influència tenen a veure amb la composició del combustible, concretament en el seu contingut en nitrogen. En el cas d'una incineradora de residus, però, aquest no és un factor controlable ja que depèn de factors externs com el tipus de residu, la recollida selectiva que s'apliqui, etc.

3.2. Mesures de reducció d'emissions de NO_x

Hi ha diverses tècniques que permeten reduir les emissions de NO_x generats en el procés de revalorització de residus per incineració. Totes elles són molt diferents, i moltes es poden combinar o inclús aplicar de manera paral·lela a un sistema d'eliminació d'altres contaminants. Aquestes mesures es classifiquen segons en quin punt o en quina etapa del procés s'apliquen. Així doncs, les mesures primàries són aquelles que afecten directament al procés de combustió dels residus, mentre que les mesures secundàries afecten al corrent de gasos en les etapes de post-combustió.

3.2.1. Primàries

Com s'ha mencionat en el punt 3.1 mentre s'explicaven els diferents mecanismes de formació de NO_x en la combustió, són poques les variables que es poden controlar d'aquest punt del procés. Totes les mesures primàries, doncs, s'hauran de basar en la modificació d'aquestes variables (principalment temperatura i excés d'aire) per tal de reduir la generació de NO_x de qualsevol dels 3 tipus durant la combustió. Les més habituals en forns incineradors són les següents (6):

3.2.1.1. Distribució de l'aire i la temperatura

Mantenir aquestes 2 variables principals en valors homogenis per a tota la etapa d'incineració és un dels mètodes de control d'emissions de NO_x més importants. Utilitzar una bona distribució de l'aire a la temperatura adequada per assegurar aquesta homogeneïtat pot evitar gradients de temperatura, els quals provoquen zones amb pics de generació de NO_x tèrmic. La injecció d'aire es pot dividir segons la seva funció i punt d'aplicació en aire primari, secundari i terciari:

- Aire primari (70-90%): s'injecta a la base del forn, amb l'objectiu de mantenir-la a temperatures moderades i concentracions d'O₂ adequades per evitar la formació de NO_x del combustible.
- Aire secundari (10-30%): es subministra mitjançant toveres a sobre del forn, de manera que augmenti el volum de la flama i en rebaixi la temperatura.
- Aire terciari (5-15%): serveix per refrigerar les parets del forn, controlant de forma més global la temperatura. Tant aquest com el secundari permeten reduir la formació de NO_x tèrmic.

Utilitzar l'aire injectat de manera que compleixi aquestes 3 funcions assegura una bona distribució de la temperatura i, per tant, una inferior generació de NO_x. Una altra opció és controlar la temperatura mitjançant el pre-escalfament de l'aire que s'injecta. Si la quantitat d'aire injectat es pot reduir, la temperatura de la incineració es reduirà i per tant la generació de NO_x també baixarà

(Figura 7). Tot i això, cal mantenir certs nivells de temperatura perquè la combustió sigui completa i s'evitin altres emissions de contaminants (CO, compostos orgànics volàtils, etc.). A més, a temperatures inferiors el rendiment de la caldera pot baixar. S'ha de regular el pre-escalfament de l'aire per treballar a una temperatura òptima tenint en compte totes les emissions.

3.2.1.2. Control de l'excés d'aire

L'altre paràmetre principal que pot ser controlat, a més de la temperatura, és l'excés d'oxigen amb el que es produeix la combustió. Una falta d'oxigen també pot provocar l'aparició en excés d'altres contaminants a causa de la combustió incompleta dels residus. Controlant la quantitat d'aire en excés que s'aplica es pot tendir al punt òptim d'excés d'O₂ per tal de minimitzar les emissions de tots els contaminants. Cal tenir en compte que una disminució de l'excés d'oxigen suposa un augment del temps de residència, de manera que s'ha de buscar l'equilibri entre els dos. Reduir l'excés d'aire pot ajudar a reduir la formació de NO_x, però s'ha de controlar que això no provoqui un augment d'emissions de CO.

3.2.1.3. Recirculació dels gasos de combustió

Es tracta d'una tècnica basada en la utilització d'un 10-20% (6) del corrent de gasos producte de la combustió per tornar a alimentar la incineració de residus, complementant així la injecció d'aire. Aquest corrent re-circulat és de gasos que ja han passat per la majoria de tractaments post-combustió (secundaris), de manera que no contenen gran part dels contaminants. Aquest corrent conté menys oxigen que l'aire injectat, de manera que contribueix a la reducció dels NO_x. A més, si s'aconsegueix realitzar una bona distribució, també contribuirà a la reducció de la temperatura i per tant es produirà menys NO_x tèrmic.

3.2.1.4. Injecció d'oxigen

Es basa en la substitució de part de l'aire d'alimentació per O₂ pur o aire enriquit en oxigen. D'aquesta manera, es satisfà l'excés d'oxigen necessari per produir la combustió de forma completa, i es redueix la presència de N₂, contribuint així a evitar la formació de NO_x.

3.2.1.5. Combustió per etapes

És una tècnica que només s'utilitza en certs casos. Es basa en aplicar una concentració baixa en una primera etapa de la combustió, de forma que es generin menys NO_x. En una segona etapa se subministraria la resta de l'aire necessari per tal d'oxidar els altres possibles contaminants que puguin produir-se (CO, etc.) a causa de la combustió incompleta. Cal una bona tècnica de barreja

aire-gas a la segona zona per tal d'assegurar que aquesta tècnica no suposa un augment d'altres contaminants.

3.2.1.6. Injecció de gas natural o aigua a la combustió

Aquestes tècniques es basen en aplicar un altre element a la combustió que faci que les emissions de NO_x baixin. El gas natural (metà) inhibeix la formació d'aquests, propiciant la formació de N₂ gràcies al conjunt de mecanismes reactius mencionats a l'apartat 3.1.1.2 (reaccions 3.2, 3.9, 3.10 i 3.11). L'aigua, per altra banda, reduiria la temperatura a la zona de combustió primària. Aquests mètodes, però, s'haurien d'acompanyar d'altres tractaments per corregir les emissions d'altres productes que es puguin generar.

3.2.2. Secundàries

A diferència de les primàries, les mesures secundàries es basen en fer reaccionar els NO_x produïts per tal d'eliminar-los, i no en evitar-ne la generació. El fet que aquestes s'apliquin en els corrents gasosos resultants de la ja produïda combustió fa que les variables que en les mesures primàries permetien reduir la generació de NO_x (temperatura, excés d'aire, etc.) ja no tinguin efecte degut a que aquests ja s'han produït anteriorment. Es tracten, doncs, mesures de més complexitat que les primàries però amb més efectivitat. Com s'ha vist abans, les variables que podem modificar de la combustió tenen certes limitacions que no permeten reduir la generació a alts nivells. En canvi, amb un tractament de gasos post-combustió hi ha molt més marge d'acció per reduir la presència de NO_x. Cal dir que reduir la generació d'aquest contaminant no és incompatible amb la eliminació a posteriori, per tant les mesures primàries tenen una funció complementària de les secundàries.

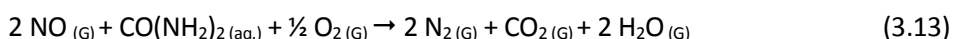
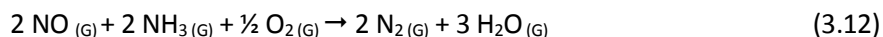
Hi ha dos principals mesures de reducció de NO_x post-combustió: el sistema Selectiu No Catalític de Reducció (SNCR) i el sistema Selectiu Catalític de Reducció (SCR). També existeixen sistemes que combinen una d'aquestes dues tecnologies amb elements de reducció d'altres contaminants. Aquests sistemes combinats no es plantejaran en el present treball ja que només s'està encarant l'objectiu de millorar la reducció de NO_x en la planta PVE de TERSA. Un cop descrits els dos sistemes, doncs, es realitzarà una comparació per tal de justificar l'elecció del SCR abans de començar a dissenyar-lo. També cal estudiar quin és el reactiu a utilitzar, ja que com s'explicarà en els següents punts aquests dos sistemes poden funcionar amb diferents additius.

3.2.2.1. *Selective Non Catalytic Reduction* (SNCR)

Un sistema SNCR, com qualsevol altra mesura secundària, es basa en l'eliminació dels NO_x un cop ja s'han format. Això es produeix gràcies a la reducció química de les molècules de NO_x, que formarà N₂ i vapor d'aigua (H₂O). Perquè aquesta reacció es produeixi, a més de donar-se unes condicions

que la propiciïn, fa falta un reactiu que actui com a agent reductor nitrogenat. L'elecció d'aquest reactiu dependrà de diferents factors. S'acostuma a utilitzar urea (CO(NH₂)₂) o amoníac (NH₃).

La principal reacció de reducció, per a cadascun dels dos reactius, és la següent (6):



Aquestes reaccions es referencien al NO perquè és l'òxid que es forma en major quantitat, tot i que aquests agents reductors també són capaços de reaccionar amb el NO₂. El nitrogen present en els òxids contaminants es redueix i forma, junt amb el nitrogen de la urea o l'amoníac, nitrogen gas (N₂) que es pot emetre a l'atmosfera causant impactes molt inferiors respecte els NO_x.

El rendiment de la reducció dels NO_x d'un SNCR pot arribar a valors del 75% (6) en estudis experimentals aïllats. En aplicacions de camp, però, el seu rendiment real oscil·la entre valors de 30% i 50% (6) segons les condicions. Es pot arribar a valors del 65% de rendiment en casos concrets on s'apliquen també altres mètodes primaris. Els costos d'operació d'aquests sistemes són baixos, ja que el subministrament de l'agent reductor nitrogenat configura la major part d'aquests.

El procés d'un sistema SNCR és relativament simple, ja que la reacció de reducció es produeix en la pròpia cambra d'incineració. La calor generada per la combustió aporta l'energia suficient perquè la reacció es produeixi de forma efectiva. Les molècules de NO_x presents en els gasos de combustió aniran sent reduïdes mentre entren en contacte amb el reactiu. Independentment de si el sistema utilitzi urea o NH₃, el procés es pot descriure en 4 etapes:

- **Rebuda i emmagatzemament del reactiu:** es dimensionarà un o uns tancs d'emmagatzematge segons quin sigui l'agent reductor i com sigui subministrat per part del proveïdor.
- **Dilució i barreja:** s'acostuma a condicionar el producte, de manera que compleixi les condicions estequiomètriques òptimes per a la reacció de reducció. S'utilitzen tancs de barreja, sistemes de bombeig d'aigua de mescla amb mètodes de control, etc.
- **Injecció:** se subministra la barreja adequada amb l'agent reductor al corrent gasós producte de la combustió. Les tecnologies emprades poden ser diverses, una de les més habituals són els atomitzadors. És important estudiar quins són els punts d'injecció més adequats per tal de distribuir correctament el reactiu per la mescla de gasos i augmentar així la efectivitat de la reacció.
- **Barreja del reactiu i el corrent gasós:** un cop subministrat el reductor, cal que aquest es barregi de forma adequada amb els efluent gasosos. Això depèn en part de la correcta

localització de la injecció del reactiu, però també del disseny de la cambra de reacció, és a dir, la pròpia cambra de combustió. Segons el dimensionament i estructura d'aquesta, el temps de residència del corrent de gasos i la distribució d'aquest influiran a aconseguir una mescla correcta amb el reductor i, per tant, una reacció efectiva d'eliminació de NO_x .

La principal diferència entre un sistema SNCR que utilitzi NH_3 i un que utilitzi urea és com seran els equips que permetin complir aquestes 4 etapes. La urea se subministra en forma líquida, normalment en una dissolució al 50% amb aigua. L'amoniac en canvi es pot injectar en forma de gas (anhídrid) o en forma de NH_3 en dissolució aquosa, per la qual cosa cal un sistema diferent per assegurar la bona mescla amb les gasos a tractar. També variaran els sistemes d'emmagatzematge i de mescla segons el reactiu que es triï utilitzar.

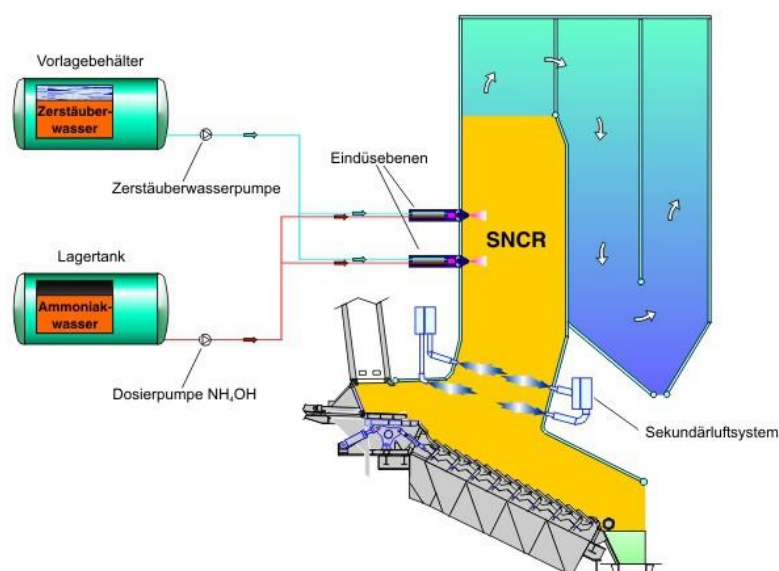


Figura 8. Exemple esquemàtic de l'estructura d'un SNCR, en aquest cas utilitzant amoníac anhídrid (NH_3) (32).

Durant aquestes 4 etapes hi ha uns paràmetres a tenir en compte per controlar el bon funcionament d'aquest sistema reductor de NO_x :

Rang de temperatura:

La temperatura dels gasos és un dels factors més importants a controlar, ja que les reaccions de reducció que es produeixen en un SNCR (equació 3.12 i 3.13) tenen una cinètica que necessita altes temperatures per produir-se amb un bon nivell d'eficàcia. Tot i això, un valor de temperatura massa alt suposaria l'oxidació del reactiu i, per tant, la generació de més NO_x . És per això que hi ha uns rangs de temperatura establerts per a obtenir un bon rendiment:

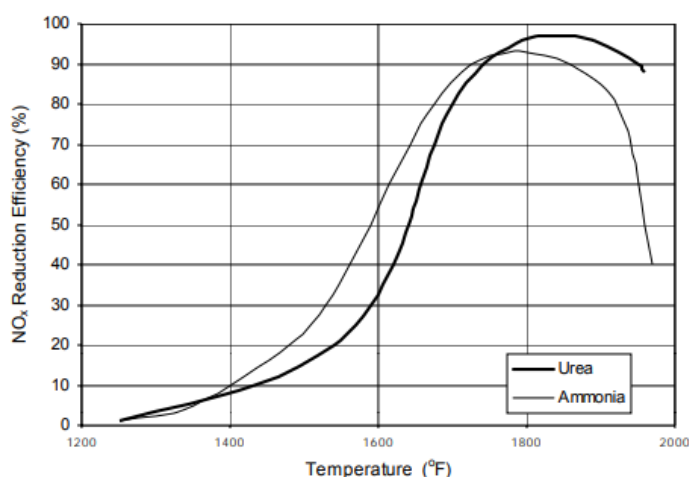


Figura 9. Gràfic de l'eficiència de reducció de NO_x segons la temperatura en un SNCR (6).

El rang idoni de temperatures per un SNCR amb amoníac és de 1600 °F a 2000 °F (6) (uns 870-1100 °C), mentre que el d'un SNCR amb urea és de 1650 °F a 2100 °F (6) (uns 900-1150 °C). En el cas d'aquest tipus de sistema, la cambra on es produeix la reacció és la pròpia cambra de combustió, cosa que no permet bon marge de maniobra de la temperatura d'aquesta. Com s'ha comentat en apartats anteriors la temperatura de la combustió està lligada a restriccions lligades a evitar altres contaminants, de manera que aquesta no es podrà situar en els rangs de major rendiment del SNCR.

Temps de residència:

El temps de residència és aquell que transcorre entre que els agents reductors entren en contacte amb l'efluent gasós i aquests deixen de reaccionar (normalment perquè el flux arriba a altres etapes del procés i el descens de la temperatura frena la reducció de NO_x). Durant aquest període s'han de donar o es poden donar un seguit de processos previs a la reducció en si:

- Barreja del reactiu amb els gasos.
- Evaporació d'aigua.
- Descomposició de la urea a NH_3 (en cas que s'utilitzi urea).
- Descomposició del NH_3 a NH_2 i radicals lliures.

Els dos últims són els que propicien que la reducció es produeixi, per tant si el temps de residència és massa baix la reacció queda incompleta. Es pot dir, doncs, que com més alt és el temps de residència, més efectiva és la reducció de NO_x . El temps de residència depèn de les dimensions de la cambra de combustió i les posteriors conduccions de gasos, a més del cabal volumètric que hi circula. Segons aquest cabal del corrent de gasos a tractar es pot controlar el temps de residència mitjançant el disseny de la estructura.

Tot i això, hi ha un inconvenient que no permet obtenir el temps de residència òptim per a la reducció de NO_x . Igual que, pel que fa a la temperatura, altres factors del procés de combustió no permeten treballar a qualsevol rang de temperatura, dels dimensions de disseny de la caldera també responen a altres requeriments prioritaris. El temps de residència s'estableix en funció del vapor que s'ha de generar i d'unes velocitats de circulació concretes per tal d'evitar l'erosió de les canonades. Segons això es farà un dimensionat més o menys beneficiós per a l'efectivitat del SNCR.

Grau de barreja:

Com ja s'ha mencionat, és important un bon sistema d'injecció del reductor per a que la barreja es produeixi de forma correcta i, per tant l'eficiència de l'eliminació de NO_x augmenti. L'ús d'atomitzadors, la correcta col·locació dels injectors en zones estratègiques i la distribució del corrent gasós contribueixen, entre d'altres, a obtenir una bona mescla.

Concentració de NO_x :

Aquest és el paràmetre que no pot ser controlat segons el disseny del SNCR, ja que la quantitat de NO_x que continguin els gasos producte és variable i només s'hi pot influir amb mesures primàries. La concentració de NO_x del corrent gasós a tractar afecta al rendiment de la seva reducció, ja que una concentració baixa afecta negativament a les cinètiques de les reaccions (3.12 i 3.13). A més de perdre eficiència, una concentració baixa fa que la temperatura òptima es rebaixi:

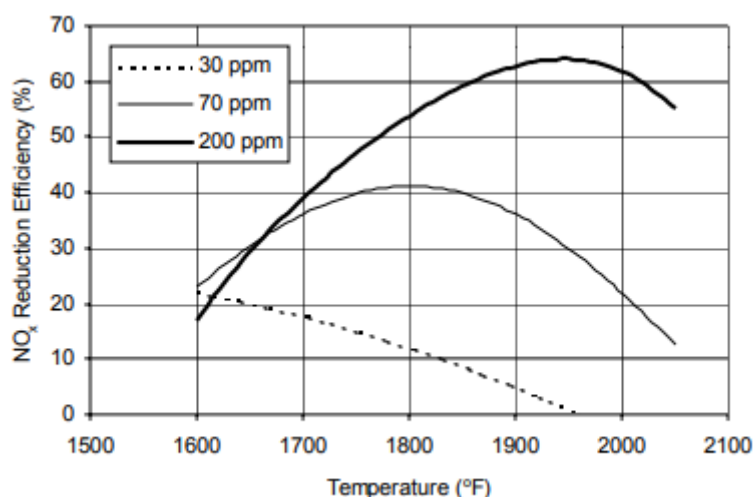


Figura 10. Efecte de la concentració de NO_x al rendiment i a la temperatura òptima d'un SNCR (6).

Rati estequiomètric normalitzat:

Tècnicament anomenat *Normalized Stoichiometric Ratio (NSR)*, fa referència a la proporció molar real entre dos reactius. Segons les reaccions 3.12 i 3.13, teòricament dos mols de NO_x es redueixen amb un mol d'urea o amb dos mols de NH₃. Degut a la complexitat de la reacció química i la imperfecta mescla de gasos, la realitat és que la quantitat de reductor ha de ser una mica superior a aquesta estequiometria teòrica.

Els valors de NSR amb els que s'acostuma a operar un SNCR se situen entre 0,5 i 3 mols de NH₃ per cada mol de NO_x a reduir (6). En NSR amb el que es treballa afecta directament als costos dels reactius, per la qual cosa és un paràmetre molt important que cal optimitzar, tenint en compte els objectius de reducció i els factors econòmics. Aquest valor òptim pot estar influenciat per els següents factors:

- Concentració no controlada de NO_x als gasos tractats.
- Temperatura i temps de residència de les reaccions.
- Grau de mescla aconseguit.

A més, cal tenir en compte un paràmetre anomenat *ammonia slip* o fuga d'amoníac. El fet de que les reaccions es produeixin amb excés d'amoníac fa que part d'aquest no sigui consumit. La majoria del NH₃ sobrant és degradat per altres reaccions químiques afavorides per les altes temperatures, però una petita part resta sense reaccionar. Aquestes emissions de NH₃ sobrant (*ammonia slip*) poden causar tant problemes de salut a concentracions més grans de 25 ppm. També pot formar clorurs d'amoníac que generen columnes de fum que dificulten la visió associant-se amb clors presents en el combustible. També pot formar sulfat amònic ((SO₄)₂NH₄) o bisulfats d'amoníac amb els sofres presents, substàncies que serien corrosives per als equips. És per això que la concentració permesa d'*ammonia slip* que s'estableixi limitarà el valor de NSR, ja que a alts valors se sobrepassaria aquest límit de NH₃ (6).

El següent gràfic mostra l'efecte del valor de treball de NSR:

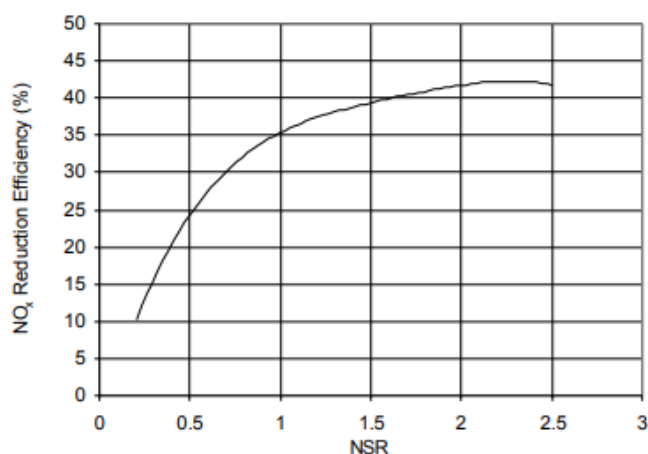


Figura 11. Efecte del valor de NSR sobre el rendiment de reducció de NO_x en un SNCR (6).

Com s'aprecia en aquest gràfic, la eficàcia augmenta a mesura que el NSR augmenta. Tot i això, aquest augment cada cop és més petit, degut a que la cinètica de les reaccions fa que l'augment de rendiment de la reacció respecte l'increment del reactiu reductor tingui una relació logarítmica tal com es veu en la Figura 11.

3.2.2.2. Selective Catalytic Reduction (SCR)

Els sistemes Selectius Catalítics Reductors (SCR) s'apliquen en instal·lacions de control d'emissions de NO_x on és necessària una major eficàcia de reducció d'aquest contaminant atmosfèric. En assajos teòrics el rendiment dels SCR arriba a ser pràcticament del 100%, i en les aplicacions reals s'aconsegueixen rendiments des del 70% fins a màxims de 90% (6). Els costos d'aquests sistemes són elevats respecte un SNCR, on pràcticament el preu dels reactius suposa la majoria dels costos. En aquest cas, la presència del catalitzador i de les seves necessitats de manteniment són un altre factor a tenir en compte. A més, mentre que el sistema SNCR s'establia sobre l'estructura de la pròpia càmera d'incineració, un SCR requereix dels seus propis equips (més endavant es descriurà la seva estructura). El cost augmenta amb la presència d'equips de conducció de gasos, d'intercanvi de calor, de suport per als catalitzadors, etc. A més aquest sistema suposa una pèrdua de càrrega del corrent gasós superior, per tant un cost energètic superior per fer-lo circular.

El procés reactiu de reducció dels NO_x és el mateix que en el cas del SNCR (reaccions 3.12 i 2.13). La diferència radica en l'ús d'un metall catalitzador amb superfícies actives que faciliten la reacció. La millora que això implica es pot resumir en dos principals avantatges: un major rati de reducció de NO_x i la possibilitat de que la reacció es produeixi a temperatures més baixes. Per contrapartida, els

grans volums de catalitzador i la necessitat de recanvis periòdics augmenta, com ja s'ha mencionat, el cost del sistema.

El procés d'un SCR, com el d'un SNCR, comença amb l'emmagatzemament del reactiu (urea o NH_3), el seu condicionament i la seva injecció al corrent gasós. En aquest cas s'injectarà l'agent reductor als efluents gasosos en etapes posteriors (*downstream*) a la unitat de combustió. En la següent etapa es produirà la barreja de gasos, però en un SCR la reducció dels NO_x no es produirà en la mateixa cambra d'incineració. La reacció que permet eficàcies del 70-90% es produirà quan les condicions de temperatura i catàlisi siguin les adequades, per tant s'haurà d'instal·lar una cambra de reacció com a tal. Segons on se situï aquesta cambra, la configuració del SCR serà diferent. La següent figura mostra l'esquema bàsic d'un sistema SCR:

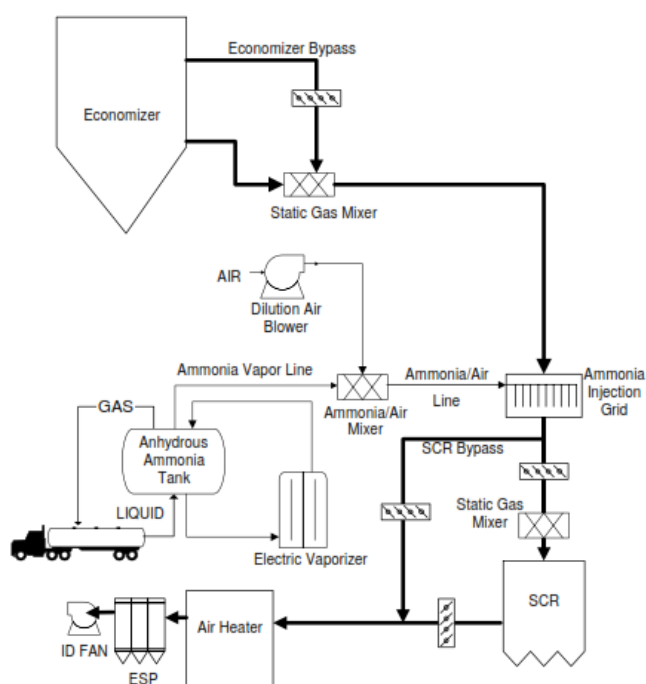


Figura 12. Esquema orientatiu del diagrama de flux d'un SCR (6).

L'*economizer bypass* que apareix en la Figura 12 és un element que quasi tota estructura d'un SCR contempla. S'instal·la a la sortida dels gasos de la cambra de combustió i consta d'un modulador que regula el cabal de gas que es fa circular pel bypass. La seva funció és mantenir la temperatura del corrent gasós dins del rang de treball establert per propiciar la reacció. Quan la combustió treballa a càrrega baixa, és possible que la temperatura del corrent gasós disminueixi un cop hagi generat vapor i abandoni l'economitzador. Evitar mitjançant el bypass que una porció dels gasos calents passi per l'economitzador, de manera que posteriorment es barregi amb el corrent més fred

que surt d'aquest, permet regular la temperatura. D'aquesta forma el sistema de control pot mantenir la temperatura en el rang desitjat davant variacions de cabal.

Un altre element que apareix al gràfic és el *SCR bypass*. La feina d'aquest no és de control d'una variable com el de l'economitzador. Aquest *bypass* serveix per evitar la circulació del corrent gasós pel reactor quan la temperatura o altres condicions no són les adequades i, per tant, es pot perjudicar la cambra o els catalitzadors.

Segons on se situï la cambra de reacció en el disseny d'un SCR la seva configuració serà diferent. El principal factor a tenir en compte és entre quines etapes del procés de tractament d'agents contaminants se situa, ja que les característiques del gas a tractar canviaran. Es poden distingir tres principals tipus de disseny d'un SCR segons aquesta localització (6):

- **High-dust SCR:** el reactor se situa just després de l'economitzador, però abans (*upstream*) dels filtres de partícules i d'altres sistemes de control de contaminants. El gas a tractar només ha passat per l'etapa de la recuperació energètica, per la qual cosa no hi haurà dificultats per mantenir la temperatura dins del rang de disseny del reactor. Difícilment caldrà fer ús del *bypass* de l'economitzador o d'altres mètodes de reescalfament de gasos, cosa que redueix els costos d'instal·lació. Per altra banda, el corrent d'entrada al reactor conté partícules que poden tenir un efecte negatiu a la llarga sobre el catalitzador. Caldrà instal·lar sistemes de ventiladors que permetin l'eliminació de partícules de la superfície del catalitzador. Es poden instal·lar també sistemes d'aspes o de graelles a l'entrada del reactor per homogeneïtzar el corrent gasós i retenir part de les partícules. L'estalvi en equips de reescalfament té com a inconvenient aquest cost de manteniment extra del catalitzador, a més de la disminució de la seva vida útil.
- **Low-dust SCR:** en aquest cas, el corrent gasós passa prèviament pels sistemes de filtres de partícules abans d'entrar en el reactor. El corrent d'entrada al reactor presenta concentracions més baixes d'elements que malmeten el catalitzador com arsènic o metalls alcalins, tots presents a les partícules que els filtres previs retenen. Això permet una major vida útil dels catalitzadors. A canvi cal compensar la pèrdua de temperatura que suposi la etapa de filtració prèvia a l'entrada a la cambra de reacció. No acostuma a ser una pèrdua gaire elevada, de manera que es pot compensar augmentant el sistema de *bypass* a l'economitzador. Això, però, pot suposar pèrdua de generació de vapor ja que es desvia un cabal massa gran de gasos.
- **Tail-end SCR:** l'etapa de la reducció de NO_x se situa un cop superades (*downstream*) les altres etapes d'eliminació d'agents contaminants dels gasos, aportant al reactor un corrent gasós el més tractat possible. Presenta avantatges com la dessulfuració del corrent que entra al reactor, que permet evitar la formació de sulfats i bisulfats per reacció del NH₃ *slip*

amb el SO_3 . Per altra banda, la pèrdua de temperatura durant totes les etapes predecessores és significant. Això implica l'ús de sistemes d'intercanvi de calor i de rescalfament dels gasos, i un cost en oli o gas natural per obtenir la temperatura idònia. És per això que de les tres opcions es considera la menys atractiva. L'estudi de catalitzadors capaços de donar bon rendiment a rangs de temperatures més baixos permetria que aquest disseny fos més viable econòmicament.

Pel que fa al reactiu, en el cas del SCR la tendència és clarament marcada cap a l'ús de NH_3 . La raó principal és que té més facilitat per penetrar els porus del catalitzador, factor que en un SNCR no hi existia. El format del NH_3 facilita la seva adsorció per part del catalitzador que, junt amb l'adsorció també dels NO_x , propicia la reacció 3.12. L'estequiometria en aquest cas, gràcies a l'efecte del catalitzador, és més propera a la teòrica: 1 mol de NH_3 per reduir 1 mol de NO . Les instal·lacions poden funcionar amb NH_3 en dissolució aquosa o amb amoníac anhidrid. Segons la tria del reactiu, els equips s'hauran d'adaptar al seu emmagatzematge i subministrament.

El catalitzador, element més important del sistema, està compost de metalls i ceràmiques actius amb porositat. Dins d'aquests porus es troben els punts actius, on hi ha un grup àcid al final de l'estructura del component on la reacció es dona a terme. Després de la reacció, aquests punts es reactiven mitjançant reaccions de rehidratació o oxidació. A mesura que passa el temps, però, aquesta reactivació no es produeix al 100% i el catalitzador va perdent punts actius i per tant rendiment. És per això que després de determinada vida útil aquestes estructures han de ser substituïdes.

L'estudi en els components dels catalitzadors ha permès obtenir nous materials de fabricació que suposen millores. Actualment s'acostumen a utilitzar catalitzadors d'òxids de metalls: òxid de titani (TiO_2), òxid de zirconi (ZrO_2) pentaòxid de vanadi (V_2O_5) i òxid de silicó (SiO_2) (6). La implementació d'aquests permet la reducció de costos respecte els primers catalitzadors basats en metalls preciosos (Pt), a més de l'ampliació del rang de temperatures de reacció. La investigació en catalitzadors i millora constant permet, a més, algunes de les següents avantatges per als processos SCR:

- Decreixement de reaccions paral·leles no desitjades (SO_2 a SO_3).
- Resistència a contaminants dels gasos.
- Major activitat.
- Augment de la vida útil.

Pel que fa als paràmetres que afecten a l'eficàcia del SCR, molts d'ells coincideixen amb el SNCR però presenten diferents valors o rangs òptims. La següent taula descriu, de forma comparativa, aquestes variables:

Taula 6. Comparativa entre paràmetres d'influència comuns dels SCR i els SNCR (6).

Paràmetre	SCR	SNCR
Temperatura	370 ^a C-400 ^a C (*)	870-1100 °C (amb NH ₃)
Temps de residència	Dependència de l'àrea del catalitzador i dels porus.	No s'hi té pràcticament control.
Grau de barreja	Com més alt, millor. S'injecta reductor abans d'entrar al reactor.	Com més alt, millor. S'injecta reductor després de la combustió.
Concentració de NO_x	Més eficaç davant concentracions variables no controlades.	Perd eficàcia quan les concentracions baixen de 200 ppm.
NSR	A proporció 1:1, 85% de rendiment. <i>Ammonia slip</i> entre 2 i 5 ppm.	0,5-3 mols de NH ₃ per mol de NO _x . A rendiments normals, <i>amonnia slip</i> de 5-10 ppm.

(*) Valor orientatiu. En un SCR, la superfície de catalitzador també afecta a la temperatura, el rang òptim dependrà del catalitzador.

El fet que un SCR impliqui la instal·lació d'una cambra especialitzada perquè es doni la reacció de reducció permet un millor control d'aquests paràmetres. A més, el fet de comptar amb un catalitzador afegeix altres variables de les que dependrà el rendiment:

Activitat catalítica:

Es pot definir orientativament com la capacitat del catalitzador per accelerar la reacció. Més activitat implica una reducció més ràpida i per tant més NO_x eliminat. L'estudi de l'activitat de cada tipus de catalitzador depèn de molts factors: composició del catalitzador i del gas, temperatura, paràmetres de difusió i de transferència de massa, etc. Parametritzar l'activitat del catalitzador emprat té un principal objectiu: controlar la pèrdua de rendiment a mesura que aquell catalitzador acumula hores d'ús. Modelitzant aquest descens de l'activitat en funció del temps, s'estableix la següent equació (6):

$$K = K_0 \cdot e\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.14)$$

Sent K_0 i τ els paràmetres a estudiar per obtenir aquest model temporal. Un exemple d'aquesta evolució amb el temps (per uns valors de $K_0=24,12$ i $\tau=50.000$ és el següent gràfic:

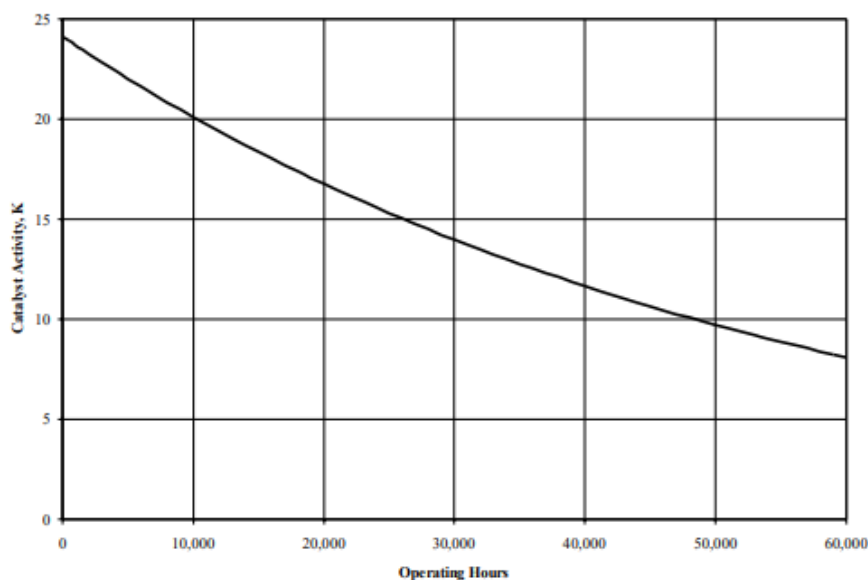


Figura 13. Exemple de gràfic de l'activitat catalítica en funció de les hores d'operació (6).

Selectivitat reactiva del catalitzador:

Fa referència a quines reaccions afavoreix més directament el catalitzador respecte d'altres. És evident que en un SCR el catalitzador emprat afavorirà la reacció de reducció dels NO_x, però el paràmetre important és que propiciï aquesta per sobre d'altres reaccions no desitjades. Un catalitzador amb bona selectivitat augmenta l'efectivitat de l'eliminació de NO_x i alhora evita reaccions de formació de SO₃ o de N₂O.

Pitch del catalitzador:

És un paràmetre que fa referència al recobriment del catalitzador, normalment format per panells i plaques de metall. És un paràmetre de dimensionat que influeix en el pas de flux gasós a entrar en contacte amb la superfície del catalitzador. Un *pitch* més estret disminuirà la velocitat d'entrada de l'efluent als porus actius, però cal establir un dimensionat que permeti que les partícules com cendres no arribin a malmetre el catalitzador. En la següent figura es veu aquest paràmetre *pitch* (p), que és la suma de l'amplada d'una cel·la més el gruix de la paret catalítica:

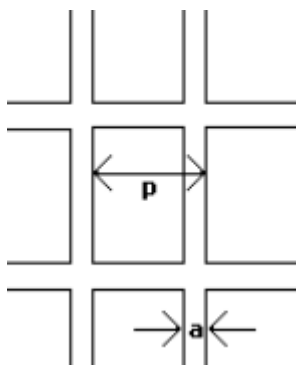


Figura 14. Paràmetre pitch en una estructura de panells d'un catalitzador (6).

Desactivació catalítica:

Fa referència a la ja mencionada pèrdua de rendiment d'un catalitzador, que pot ser donada per molts mecanismes. Les principals causes d'aquesta desactivació venen donades per les característiques i composició del corrent tractat. És per això que cal tenir-les en compte en el disseny del catalitzador per triar-ne un amb característiques físiques i químiques necessàries per mantenir una activitat alta el màxim temps possible. Segons quins agents contaminants contingui el corrent gasós a tractar, es poden instal·lar equips destinats a protegir el catalitzador: ventiladors, filtres, sistemes de paletes, etc.

Pla de manteniment:

És un altre factor a tenir en compte en l'elecció d'un catalitzador. Aquesta pèrdua de rendiment fa que, tot i prendre mesures per disminuir-la, els catalitzadors hagin de ser substituïts en algun moment. El pla de manteniment estima segons uns criteris cada quants anys caldrà realitzar aquesta substitució, aportant informació sobre el cost de manteniment. Un dels criteris més habituals per triar aquesta periodicitat és la concentració de fuga d'amoni mesurada, ja que a mesura que l'activitat del catalitzador es deteriora la concentració d'*ammonia slip* augmenta. Un exemple de pla de manteniment, suposant que es tria treballar per sota de 2 ppm de NH_3 , és la figura següent:

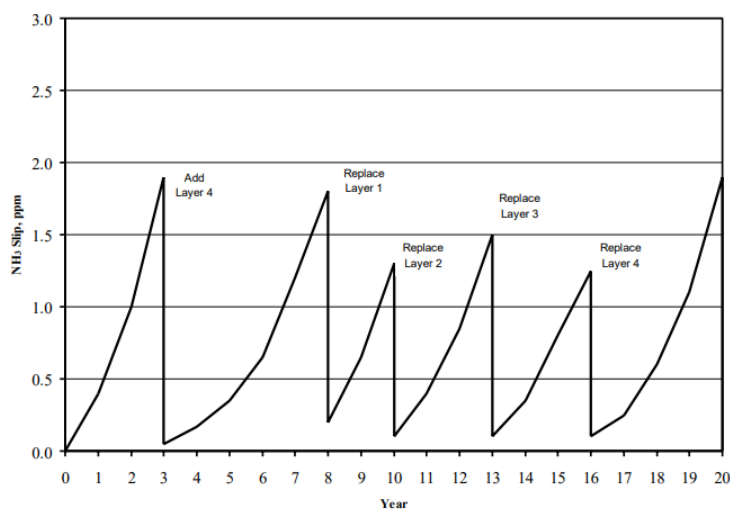


Figura 15. Gràfic exemple de pla de manteniment d'un SCR en funció de la concentració de fuga de NH₃ (6).

3.3. Justificació de la solució triada

Per al present projecte, l'objectiu del qual és millorar l'efectivitat del sistema SNCR actualment instal·lat a la PVE de l'empresa TERSA, es tria com a solució el disseny i instal·lació d'un sistema Selectiu Catalític de Reducció (SCR).

Segons la informació consultada, tant ens els documents BAT (26) com la documentació de la EPA (6), la única manera d'obtenir valors d'emissions de NO_x per sota els actuals és mitjançant la implementació d'un SCR. Altres tipus de mesures primàries s'estudiaran com a complement del disseny d'aquesta solució, però per si soles tampoc serien capaces de millorar significativament el tractament de NO_x de la planta.

Tot i considerar aquest criteri com a definitiu per optar per un SCR, hi ha més avantatges en aquesta opció. A mode de resum, la següent taula mostra les principals diferències entre un SNCR i un SCR:

Taula 7. Comparativa entre els sistemes SCR i SNCR

	SCR	SNCR
Eficàcia	Entre el 70-90%, en algun cas fins a 95%.	Entre el 30-50%, en algun cas fins a 65%.
Temperatura	160-400 °C.	850-1150 °C.
Agent reductor	NH ₃ en dissolució aquosa o en forma d'anhidrid (gas).	NH ₃ , urea o altres compostos nitrogenats.
Consum de reactiu	Estequiometria propera 1:1.	NSR per sobre del teòric, més consum.
NH₃ slip	2-5 ppm.	A eficàcies mitjanes, <10 ppm.
Pèrdua de càrrega	Factor a tenir en compte, depèn de la configuració del reactor i catalitzador.	No significativa.
Localització	Diferents possibilitats, però totes <i>downstream</i> respecte la cambra d'incineració.	A la mateixa cambra d'incineració.
Requeriment d'espai	Emmagatzematge de reactiu, reactor i intercanviadors.	Baix, només per l'emmagatzematge del reactiu.
Altres possibles emissions	SO ₃ si el catalitzador no és prou selectiu, N ₂ O.	N ₂ O, especialment usant urea.
Inversió inicial	Alta, encarida pels equips del catalitzador i els intercanviadors.	Relativament baixa.
Cost d'explotació	Car, cal reemplaçar els blocs de catalitzador cada cert temps, a més d'un consum energètic addicional.	Baix, pràcticament tot el cost és el del reactiu.
Impacte ambiental	Residus generats en la substitució de blocs de catalitzador.	No es generen residus, però les emissions dels gasos tractats són més nocives que en un SCR.

Els principals motius per afirmar que un SCR és més avantatjós que un SNCR, a més de l'eficàcia de reducció de NO_x, són els següents:

- Un SCR sempre treballa amb NH₃, mentre que el SNCR instal·lat actualment treballa amb urea. Això implica major formació de N₂O. A més, la urea és un reactiu que pot ser corrosiu pels metalls dels tancs d'emmagatzematge i de la cambra on s'injecta. Si es treballa amb acer inoxidable, cal injectar aire per protegir-lo de la corrosió, o treballar amb alternatives resistents a aquesta com el zirconi (33). En un cas de dosificació en continu d'urea com aquest, això suposa un cost extra de prevenció o de substitució.
- En cas que els dos sistemes utilitzin NH₃, un SCR consumeix menys quantitats de reactiu degut al seu NSR més proper al teòric 1:1 que el del SNCR.
- L'*ammonia slip* es redueix gràcies a la major eficàcia de reacció del SCR, de manera que s'emeten menys compostos tòxics secundaris.
- Un SCR és més efectiu per al tractament de gasos amb concentracions variables no controlades de NO_x. Serà per tant una bona opció per una planta incineradora de RSU on no es pot evitar cert grau de variabilitat de la composició del corrent a tractar.
- El fet que un SCR es configuri en una cambra de reacció pròpia permet més control sobre les variables de les que depèn la seva eficàcia, a diferència d'un SNCR establert a la mateixa cambra d'incineració. Així, davant d'una pertorbació dels valors de concentració de NO_x detectats a la sortida, es pot tenir un sistema de control de les variables de temperatura, dosificació de reactiu, etc. per tal de mantenir-se en els valors desitjats.

Tanmateix, la substitució d'un SNCR per un SCR haurà d'afrontar els següents inconvenients:

- Major requeriment d'espai, tant pel reactor com pels equips necessaris per l'intercanvi de calor, la compensació de la pèrdua de càrrega, etc.
- Major inversió inicial i major cost d'exploació.
- Implementació i operació més complexes.
- Generació d'un residu sòlid en les substitucions de catalitzadors esgotats. Això suposa un impacte ambiental puntual elevat, que contrasta amb l'impacte ambiental d'un SNCR constant, relacionat amb les emissions més elevades de contaminants.

4. Proposta de substitució i parametrització

4.1. Requeriments del projecte

Al plec de prescripcions tècniques (Annex I) que l'empresa va presentar per contractar un tecnòleg que dissenyés el SCR s'estableixen les característiques que s'espera que aquest projecte compleixi. Algunes d'elles, però, fan referència a altres tasques que s'encarreguen al projectista, com poden ser el disseny dels quadres elèctrics, d'adequació d'alguns equips del cicle aigua-vapor, etc. A continuació s'enumeren aquelles que recollirà el disseny del sistema SCR que es realitzarà en el present projecte:

- Un sistema SCR d'alta temperatura (>200 °C) per línia.
- Intercanviador fums/fums.
- Intercanviador vapor/fums.
- Intercanviador fums/condensats per al preescalfament dels condensats amb els gasos de sortida del SCR.
- Substitució dels ventiladors de tir per uns capaços de compensar la pèrdua de càrrega.
- Sistema de conducció dels gasos que permeti establir el SCR com a element del procés.
- Control de partícules.
- Sistema d'emmagatzematge del reactiu.

4.2. Condicions de referència del corrent a tractar

En el mateix document mencionat en el punt anterior (Annex I) s'especifiquen les característiques del corrent gasós a tractar. Per motius d'espai, ja que aquests sistemes SCR s'instal·laran en substitució dels electrofiltres, l'empresa busca dissenyar un SCR tipus *low dust*. El reactor se situarà al final del procés d'eliminació de contaminants, de manera que l'efluent a tractar serà el que surt del filtre de mànegues sense pràcticament partícules.

La següent taula recull les condicions més significatives d'aquest efluent, tant en cas de càrrega màxima com en les condicions d'exploració normals:

Taula 8. Condicions del corrent gasós a tractar per el sistema SCR (Annex I).

	Unitat	Condicions d'exploració normals	Condicions de cabal màxim
Número de línies		3	3
Capacitat d'incineració per línia	tn/h	14,25	15
Temperatura dels fums	°C	150	150
Cabal de gasos humits	Nm ³ /h	82.000	95.500
Composició dels gasos:			
H ₂ O	% vol.	18-20	17-20
O ₂ (gas sec)	% vol.	8-9	9-10
CO ₂ (gas sec)	% vol.	11-12	10-11
Contaminants a l'entrada del SCR:			
Partícules sòlides	mg/Nm ³	<5	<10
HCl	mg/Nm ³	5	10
SO ₂	mg/Nm ³	10	30
NO _x	mg/Nm ³	240-360	360-440
CO	mg/Nm ³	35	50

4.3. Selecció del reactiu i sistema d'emmagatzematge

La primera decisió de disseny que es realitzarà és la tria del format de subministrament del reactiu. Un SCR, com ja s'ha dit, acostuma a funcionar amb amoníac. Aquest producte, però, pot ser subministrat de dues maneres: en forma líquida (NH₃ en dissolució aquosa) i en forma gasosa (NH₃

anhidre). Depenent de per quina forma s'opti, això serà determinant no només per al sistema d'emmagatzematge sinó per tot el disseny dels equips (dosificació, canonades, etc.). És per això que és necessari que aquesta decisió es prengui al principi de la fase disseny.

4.3.1. Càlcul del consum de NH₃

A continuació es realitzaran uns càlculs aproximats de la quantitat necessària de NH₃, sigui en el format que sigui, que caldria subministrar per a la reducció de NO_x que s'espera. S'assumeixen, per facilitar aquesta aproximació, els següents supòsits i simplificacions:

- S'assumeix que les tres línies funcionen les 24 hores del dia.
- S'assumeix el valor de 95.500 Nm³/h com a cabal màxim i 82.000 Nm³/h com a cabal d'exploració mitjà.
- S'assumeix el valor de 400 mg/Nm³ de NO_x com a concentració màxima i 300 mg/Nm³ de NO_x com a concentració mitjana a tractar.
- Es considera que tots els NO_x presents en el corrent gasós es troben en forma de NO.
- Es considera un 82,5% com a objectiu d'eliminació de NO_x, de manera que en el pitjor dels casos (400 mg/Nm³), s'obté una concentració de sortida de 70 mg/Nm³.
- S'assumeix una estequiometria de la reacció de reducció de 1:1.
- S'assumeix 40 g/mol com a massa molar del NO i 17,03 g/mol com a massa molar del NH₃.

Un bon sistema de control de llaç tancat permet regular la dosificació en cada instant segons si els valors de concentració de NO_x a la sortida són més o menys alts del que es requereix (*feedback*). Els següents càlculs representen un valor mitjà aproximat de quina quantitat es dosificarà en una hora d'exploració, tant màxims com mitjans:

Condicions màximes:

$$3 \text{ línies} \cdot \frac{95.500 \text{ Nm}^3/\text{h}}{\text{línia}} \cdot \frac{400 \text{ mg NO}}{\text{Nm}^3} \cdot \frac{82,5}{100} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}}{40 \text{ g NO}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol NO}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ mols}} \cdot \frac{17,03 \text{ kg NH}_3}{\text{kmol NH}_3} = 40,25 \text{ kg NH}_3/\text{h} \quad (4.1)$$

Condicions mitjanes normals:

$$3 \text{ línies} \cdot \frac{82.000 \text{ Nm}^3/\text{h}}{\text{línia}} \cdot \frac{300 \text{ mg NO}}{\text{Nm}^3} \cdot \frac{82,5}{100} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol NO}}{40 \text{ g NO}} \cdot \frac{1 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol NO}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ mols}} \cdot \frac{17,03 \text{ kg NH}_3}{\text{kmol NH}_3} = 25,92 \text{ kg NH}_3/\text{h} \quad (4.2)$$

4.3.2. Tria del reactiu

Coneixent aquests requeriments de consum de NH₃ aproximats es podrà estimar quin tipus d'emmagatzematge i freqüència de subministrament requeriria cadascun dels reactius. La següent taula mostra, a més de les seves propietats bàsiques, dades d'interès sobre el format de subministrament de NH₃:

Taula 9. Comparativa entre NH₃ en dissolució aquosa i NH₃ en forma anhidrid.

	NH₃ en disc. (Annex V)	NH₃ anhidre (Annex V)
Estat	Líquid	Gas
Color	Incolor	Incolor
Olor	Picant	Picant
Puresa	25%	100%
pH	Fortament alcalí	-
Punt de fusió (°C)	-57,5	-77,7
Punt d'ebullició (°C)	37,3 (a 1.013 hPa)	-33
Temperatura crítica (°C)	-	132
Inflamabilitat	-	Gas inflamable
Densitat relativa (aire=1)	-	0,597
Densitat (kg/m³)	903	0,72
Solubilitat en aigua (g/L)	Soluble a 20°C	531
Temperatura de descomposició (°C)	-	>450
Viscositat dinàmica (mPa·s)	-	0,7 (48,9 °C)
Incompatibilitats	Oxidants, metalls diversos, oxigen.	Aire, oxidants, humitat, àcids.
Preu mitjà	210 €/tn de dissolució	439 €/tn (aprox 500 \$/tn) (34)

Al ser el NH₃ anhidre pràcticament 100% pur en massa, acaba sent més econòmic que la dissolució aquosa ja que aquesta es troba al 25% en massa, de manera que la tona d'amoníac pur acabaria costant uns 840 € (4 cops més). Cal tenir en compte, però, altres factors per a fer la tria del reactiu.

A continuació es calcula, per a cada reactiu, quin seria el consum en volum per hora de treball en condicions d'exploració normals.

Dissolució NH₃:

$$25,92 \text{ kg} \frac{\text{NH}_3}{\text{h}} \cdot \frac{100 \text{ kg diss.}}{25 \text{ kg NH}_3} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{903 \text{ kg diss.}} = 0,115 \text{ m}^3/\text{h} \quad (4.3)$$

NH₃ anhidre:

$$25,92 \text{ kg} \frac{\text{NH}_3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{0,72 \text{ kg NH}_3} = 36 \text{ m}^3/\text{h} \quad (4.4)$$

És evident que el NH₃ anhidre no se subministraria a pressió atmosfèrica ja que el cabal volumètric necessari seria enorme. Segons les condicions de temperatura i pressió a les que s'emmagatzemi el gas, aquesta densitat pot augmentar per tal de reduir el volum necessari de subministrament. El següent gràfic mostra l'evolució de la densitat segons aquestes dues variables:

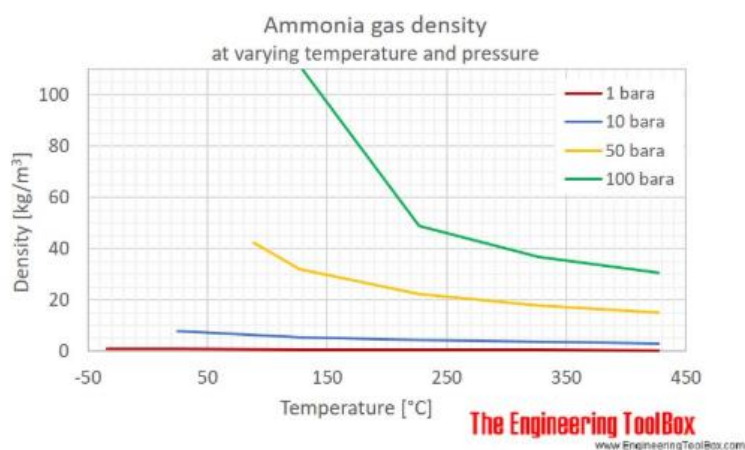


Figura 16. Densitat d'amoniac gas en funció de diferents temperatures i pressions (35).

Assumint un emmagatzematge a 50 bars i a uns 100 °C, que suposarien unes condicions d'operació i unes instal·lacions bastant complexes, s'obtingria una densitat d'uns 40 kg/m³. Utilitzant aquest valor en el càlcul anterior, obtenim aquest consum volumètric:

$$25,92 \text{ kg} \frac{\text{NH}_3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{40 \text{ kg NH}_3} = 0,648 \text{ m}^3/\text{h} \quad (4.5)$$

Tot i disminuir considerablement el volum necessari respecte l'amoniac gasós a condicions atmosfèriques, segueix sent un volum 6 cops més gran que en cas d'utilitzar-se NH₃ en dissolució aquosa.

Degut al poc espai disponible en la planta PVE on es vol implementar el SCR, que és on actualment se situa el tanc d'urea de 50 m³, aquest és un motiu conduent a optar per el subministrament del NH₃ en forma de dissolució aquosa al 25%.

El conjunt de motius pels quals en aquest treball s'optarà per dissenyar el sistema SCR per a l'ús de NH_3 en dissolució aquosa són els següents:

- Volum d'emmagatzematge menor.
- Major simplicitat d'operació.
- Subministrament i emmagatzematge més simples i segurs.
- Menor necessitat d'instal·lacions de seguretat per a possibles accidents o fugues.

Aquest últim punt també és un dels factors clau de la decisió, ja que en l'aspecte de seguretat i prevenció d'accidents l'amoníac líquid presenta clars avantatges. Una dissolució aquosa de NH_3 presenta les indicacions de perill H314 i H335 (Annex V), que fan referència a cremades a la pell i lesions oculars, i irritació de vies respiratòries respectivament. En el cas del NH_3 anhidre, les indicacions mostren que comporta majors perills (Annex V):

- H221: Gas Inflamable.
- H280: Gas a pressió, explosiu si s'escalfa
- H331: Tòxic per inhalació.
- H314: Provoca greus cremades a la pell i lesions oculars.

Pel que fa a la prevenció de riscos, en el cas del disseny d'un tanc per emmagatzemar un producte líquid aquesta se simplifica. Es treballa amb cubetes que recollirien el producte vessat en cas de fuga. En un tanc per emmagatzemar gasos, en canvi, una fuga és molt més complicada de controlar.

4.3.3. Disseny sistema d'emmagatzematge

Un cop triat el reactiu a utilitzar, el tanc d'emmagatzematge pot ser dimensionat. A més de la limitació de l'espai disponible, cal tenir en compte quines serien les freqüències de recàrrega en cas de funcionament normal i en cas de cabal màxim. Segons el consum volumètric de dissolució de NH_3 calculat anteriorment, i suposant un funcionament continu les 24 hores del dia i 8000 hores/any, els consums serien els següents:

Taula 10. Resum de consums de dissolució de NH_3 pel sistema SCR dissenyat.

	Consum volumètric (m^3)	Consum màssic (kg)
Horari	0,115	103,85
Diari	2,76	2492,28
Setmanal	19,32	17445,96
Mensual	82,8*	74768,4*
Anual	920	830760

* Assumint 30 dies/mes de funcionament continu.

La intenció de l'empresa és substituir l'actual tanc d'emmagatzemament d'urea del SNCR (50 m^3) pel tanc de NH_3 . Aquest tanc d'urea és de fibra de vidre reforçada amb resina de polièster. S'hauria d'estudiar si aquest material és compatible amb la dissolució aquosa de NH_3 en cas que es volgués reutilitzar el tanc. Tot i això, mentre es realitzi gran part de la implementació del SCR la planta no restarà aturada, per la qual cosa el SNCR haurà de seguir en funcionament i aquest tanc de 50 m^3 seguirà sent necessari. Caldrà implementar, doncs, un nou tanc per al SCR mentre que a posteriori ja se li trobaria una funció al tanc d'urea en desús.



Figura 17. Actual ubicació del tanc d'urea (el de la dreta), on se situarà el tanc de NH_3 del SCR.

Donat, doncs, que cal dissenyar un tanc exclusivament per a l'emmagatzematge del NH_3 aquós, s'utilitzaran materials habituals per a tancs d'aquesta aplicació. Tot i poder provocar corrosió en els metalls, el NH_3 no els arriba a degradar tant com la urea pot fer-ho (33). L'acer inoxidable és un dels materials més utilitzats per al disseny de tancs d'emmagatzematge d'aquest producte. Concretament, els acers inoxidables de grau 304L i 316L són els més utilitzats, presentant els dos

una bona compatibilitat química amb l'amoníac en dissolució (36, 37). L'acer 316L permet una major protecció contra la corrosió que el 304, a més de tenir una encara millor compatibilitat amb el NH_3 . Es triarà treballar amb aquest material, ja que s'està dissenyant un tanc enfocat exclusivament a emmagatzemar aquest producte. La estructura del tanc es complementarà amb elements de formigó, com per exemple la cubeta de seguretat.

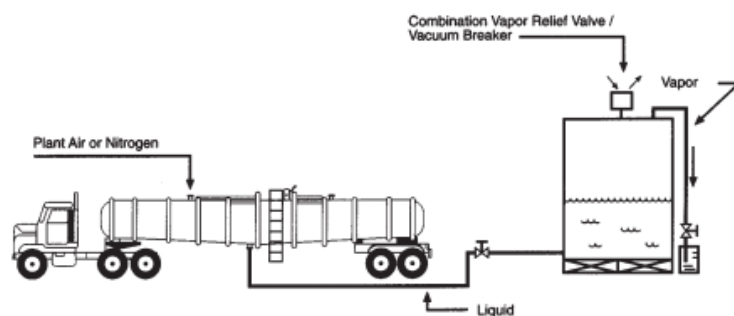
Pel que fa al volum, optar per les mateixes dimensions que el tanc anterior (50 m^3) es planteja com una opció. A un consum en condicions normals de $19,32 \text{ m}^3/\text{setmana}$, aquest volum útil permetria treballar en períodes de re ompliment de dues setmanes, amb un marge d'uns 10 m^3 d'acumulació. Les dimensions del tanc, de mateixa manera que l'antic tanc d'urea, seran de 3000 mm de diàmetre intern i una altura de 8000 mm. El tanc disposaria de dos sensors de nivell baix amb alarma: una que indicaria que cal reomplir-lo i una inferior que indicaria que cal aturar la dosificació de NH_3 al SCR per baix nivell:

- Alarma de nivell baix: al 20% del contingut (10 m^3).
- Alarma de nivell crític: 5% del contingut ($2,5 \text{ m}^3$).

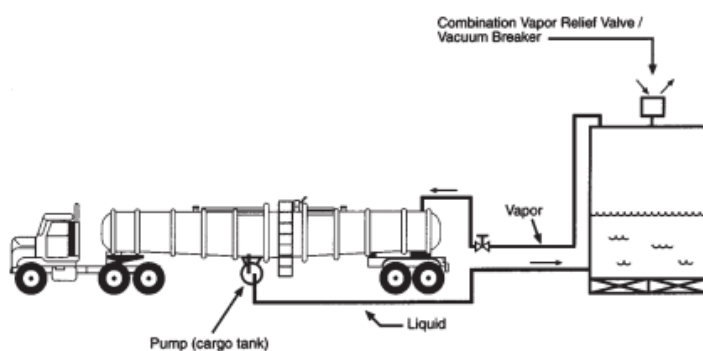
Amb els sensors de nivell configurats d'aquesta manera, la alarma de necessitat de reposició del tanc no hauria de saltar si el subministrament és cada 2 setmanes. En cas de situacions de major consum per càrrega màxima, el tanc tindria un marge de $7,5 \text{ m}^3$ on aquesta alarma estaria activada però el SCR no s'aturaria. Aquest marge permet que el SCR treballi durant unes 118 hores a condicions de càrrega màxima cada dues setmanes. Això permet portar un control que eviti l'aturada de planta en episodis d'alt consum, ja que si se sobrepassen les 100 hores de treball a càrrega màxima es pot planificar un re abastiment excepcional del tanc per evitar l'aturada.

Com a mesures de seguretat, a més de la cubeta necessària per tal de recollir la dissolució en cas de fuga, caldrà mantenir el tanc fred i ben ventilat. A més, es procurarà allunyar activitats que puguin generar espurnes o flames del tanc, i se situarà amb presa de terra per tal d'eliminar la possibilitat d'espurna elèctrica. L'amoníac aquós, a pressió atmosfèrica està en forma de gas, per la qual cosa el seu emmagatzematge ha de ser a una pressió superior a uns 25 psig (unes 2,7 atm aproximadament) per tal de mantenir la dissolució en estat líquid (38). Un mecanisme que combina una vàlvula de descàrrega de vapor amb un disjuntor de buit (*vacuum breaker*) permeten regular que aquesta pressió interior sigui la requerida. En operacions d'evacuació de gasos per sobrepressions cal un sistema *Scrubber* basat en la circulació d'aquest gas que la vàlvula de descàrrega expulsa per un petit tanc d'aigua. Donada l'alta solubilitat de l'amoníac, aquest quedarà dissolt i els gasos que s'emetran a l'atmosfera no contindran NH_3 .

Tot i això, és inevitable generar certa quantitat de gas que cal tenir en compte alhora de carregar el tanc. Cal tenir en compte el sistema de seguretat i d'evacuació d'aquest gas durant les operacions de subministrament de la dissolució. S'acostuma a treballar amb un dels següents dos mètodes per gestionar el corrent gasós que resta al tanc:



Pressure Method



Pump Method "A"

Figura 18. Mètode a pressió i mètode de bombeig per a les càrregues del tanc de NH_3 (39).

En el primer cas el vapor es recull en un altre recipient mitjançant una canonada que, per diferència de pressió durant una operació de càrrega, permet recollir-lo. D'aquesta manera també es fa circular la dissolució que el camió subministra. En el segon cas és el propi camió de subministrament el que bombeja el producte líquid mentre que alhora recull els gasos continguts en el tanc. Aquest segon mètode requereix que els camions subministradors estiguin preparats per realitzar aquest bombeig i recollir el corrent gasós. Tot i això, en el disseny del present treball s'optarà per aquesta opció degut a que l'empresa no pretén emmagatzemar i tractar o vendre el corrent gasós de sortida. Es buscaran, doncs, proveïdors que puguin realitzar la operació de càrrega amb el mètode de bombeig.

El tanc dissenyat constarà, doncs, dels següents complements:

- Sistema de subministrament i d'evacuació de gasos per a les operacions de càrrega.
- Tancament hidràulic de control de la pressió (*vapor pressure relief/vacuum breaker valve*).
- Sistema *Scrubber* per evacuar correctament les sobrepressions del tanc.
- Cubeta de formigó a nivell "cota 0" de 2 metres d'alçada, amb bomba per descarregar-lo.
- Sistemes de detecció de fugues amb alarma.
- Detectores de baix nivell i de molt baix nivell amb alarmes.
- Sonda de temperatura.
- Altres sistemes de seguretat: renta ulls i dutxes.

4.4. Sistema de bombeig i injecció del reactiu

S'instal·larà un conjunt de canonades i dosificadors que permeti enllaçar el mòdul d'emmagatzematge del punt anterior amb el reactor on es produeix la reducció de NO_x . Degut a que, com es mencionarà més endavant, la cambra de reacció se situa en cotes més altes que la localització del tanc de NH_3 , caldrà utilitzar una bomba per cada línia per subministrar el producte. Aquest circularà en forma líquida fins ser subministrat al corrent gasós producte de la combustió, concretament a la sortida de l'intercanviador gas-vapor. A la temperatura a la que aquest corrent entra al reactor, major de 200 °C, la dissolució aquosa de NH_3 s'evapora i s'homogeneïta de forma que la reacció es pugui dur a terme. Per assegurar aquesta correcta distribució, el corrent gasós passa per un mesclador estàtic un cop ha rebut el reactiu.

La injecció de NH_3 es realitza mitjançant diversos atomitzadors de llança, distribuïts de forma que facilitin la mescla homogènia. Cada llança consta de dos tubs concèntrics: un per on circula la dissolució de reactiu i l'altre per on circula l'aire comprimit que permet atomitzar-lo en gotes líquides. Existeixen models matemàtics de dinàmica de fluids (CFD) i de cinètica de reaccions (CKM) que permeten modelitzar el perfil del corrent gasós, i estudiar en quins punts és òptim col·locar cada atomitzador.

Cal també un conjunt d'elements hidràulics i neumàtics que permetin regular la injecció de NH_3 en funció de la concentració variable de NO_x a depurar. Aquest sistema de regulació ha de funcionar amb un control de concentració de NO_x a l'entrada del reactor (*feedforward*) i un altre control a l'emissió dels gasos per la xemeneia (*feedback*), que permetrà que augmenti o disminueixi la dosificació del reactiu automàticament segons varïi aquesta concentració. Això permet mantenir l'amoníac *slip* a concentracions inferiors a 5 ppm, evitant així la deposició de sulfats i l'emissió excessiva de NH_3 .

Totes les canonades, juntes i equips per on circuli el reactiu es fabricaran, al igual que el tanc d'emmagatzematge, d'acer inoxidable 316L amb alta resistència a la corrosió.

El sistema de dosificació constarà, docs, dels següents elements:

- 3 bombes dosificadores, una per cada línia.
- Bomba auxiliar.
- Canonades d'acer inoxidable.
- Atomitzadors "llançà" amb subministrament d'aire comprimit.
- Vàlvules de control del reactiu i l'aire als atomitzadors.
- Sensors de cabal i pressió als atomitzadors.
- Control en continu de concentració de NO_x a l'entrada i sistema de regulació de la injecció de reactiu en funció d'aquest valor.
- Mesclador estàtic (forma part del reactor).

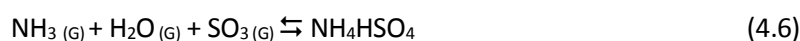
4.5. Cambra de reacció

Aquesta part del disseny és a la que el present treball pretén donar més importància. La tria del catalitzador adequat i dels paràmetres de disseny i d'operació d'aquest reactor són els elements que permetran una correcta eliminació de NO_x fins als valors requerits pel projecte.

4.5.1. Selecció del catalitzador

En un sistema SCR, el catalitzador és l'element més important ja que sense ell, a les condicions en les que es treballa la reacció no es produiria. La investigació i millora de l'efecte d'aquests catalitzadors és contínua, i permet obtenir majors eficiències, rangs de temperatura òptims inferiors, augments de la vida útil, etc. Per als SCR que utilitzen NH₃ com a reactiu, s'apliquen catalitzadors ceràmics basats en òxids de metall suportats en SiO₂ i TiO₂, materials basats en carboni o zeolites.

En la tria d'un catalitzador cal tenir en compte la possibilitat de la seva desactivació, majoritàriament per culpa de la formació de sulfats d'amoni (NH₄HSO₄) en els porus actius de la seva superfície. Aquesta és la reacció de formació d'aquest compost que disminueix l'activitat del catalitzador (39):



Aquest problema afecta inclús a SCR que treballen en corrents de baix contingut en SO_2 (per sota de 15 ppm) com és el cas present. El paràmetre de disseny que cal establir per evitar aquesta reacció no desitjada és la temperatura, ja que d'ella depèn la selectivitat del catalitzador, és a dir, quina reacció tendeix a afavorir més. Segons el catalitzador que es triï, s'haurà d'estudiar a quin rang de temperatures aquest presenta una bona selectivitat cap a la reacció de reducció dels NO_x .

Hi ha un gran nombre d'estudis al voltant de catalitzadors basats en vanadi pur o en òxids de vanadi (V_2O_5) suportats en òxids de metalls com alumini, silici, zirconi o titani. En concret, hi ha especial interès en la investigació al voltant de catalitzadors d'òxid de vanadi i d'òxid de tungstè (WO_3) o de molibdè (MO_3) suportats en òxid de titani (TiO_2). Aquest catalitzador, a temperatures al voltant de 300 °C (39) presenta una gran resistència a la contaminació dels punts actius del catalitzador per culpa del SO_2 present en el corrent gasós. Això permet disminuir la pèrdua d'activitat del catalitzador i per tant augmentar la seva vida útil, alhora que es treballa a temperatures relativament baixes de manera que no calgui tant preescalfament del corrent gasós. Cal tenir en compte, però, que el vanadi és un contaminant del medi ambient difícil de gestionar com a residu un cop se substitueix un catalitzador.

Un altre tipus de catalitzadors que han guanyat popularitat a partir de certs estudis són els de metalls suportats en zeolites. El principal avantatge que presenten respecte els de TiO_2 és el menor cost econòmic. Els catalitzadors més estudiats són els de Fe o de Cu suportat en zeolites (ZSM-5). Aquests catalitzadors presenten un bon rendiment a altes temperatures (450-600 °C) (39).

Per al disseny del reactor del SCR del present treball s'opta per un catalitzador de TiO_2 , dopat amb WO_3 i V_2O_5 . Els motius respecte la tria d'aquesta tecnologia són els següents:

- Sent un SCR *low-dust*, el corrent gasós arriba al reactor a baixes temperatures (150 °C). Treballar a menors temperatures suposa un estalvi en costos d'operació.
- Tractant-se d'un corrent d'incineració de RSU, és difícil tenir valors de SO_2 constants. S'opta per l'alta resistència a la desactivació per sulfats.
- L'empresa demana al projectista una vida útil del SCR de 25-30 anys. El catalitzador suportat en TiO_2 pot complir més fàcilment aquesta condició.

4.5.2. Configuració del reactor

Els reactors monolítics són els més comuns en sistemes SCR. Es basen en una estructura inerta, normalment de materials ceràmics, a les parets de la qual s'aplica un revestiment els components actius del catalitzador (en el cas present, WO_3 i V_2O_5). Aquest revestiment acostuma a tenir un gruix de 10-50 μm (39), i presenten major àrea activa i major transferència de massa i temperatura per

unitat de pèrdua de càrrega que els reactors de llit fix. Hi ha dos principals tipus de catalitzador en un reactor monolític: el de panell de abella (*honeycomb-type*) i el de plats (*plate-type*).

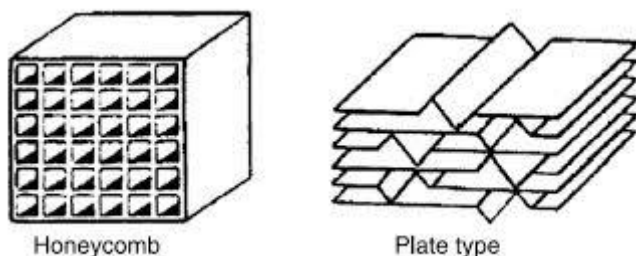


Figura 19. Tipus d'estructura del catalitzador en un reactor monolític (40).

Actualment l'estructura de panell d'abella és la més comercialitzada i la que més estudis presenta. El disseny d'un reactor en un SCR es planteja en dues etapes: un estudi de la cinètica i una modelització del procés a la escala requerida, tenint en compte el model cinètic, el model de dinàmica de fluids i el model d'adsorció. En aquesta segona etapa un catalitzador de plats manca d'estudis que plantegin models adequats que tinguin en compte la interacció entre els diferents canals per els que circula el gas (41). És per això que s'opta per una tecnologia més comunament usada actualment com l'estructura de panell d'abella.

Un catalitzador monolític tipus panell d'abella acostuma a constar de més d'una capa de catalitzador. El fluent gasós circula a través del reactor i travessa diversos mòduls de catalitzador, completant-se a l'últim la reducció dels NO_x en el percentatge esperat. Es treballarà amb l'anomenada estructura "2+1R", que es basa en la instal·lació de 3 capes de catalitzador tipus calaix, on els mòduls catalítics es poden col·locar i retirar fàcilment. El terme 2+1R fa referència a que en la posada en marxa només dues de les capes contindran el mòdul, de manera que la efectivitat de la reducció s'ha de poder complir amb dos calaixos funcionant. El tercer calaix s'utilitzarà quan, degut a l'apropament al final de la vida útil, les capes en funcionament vegin deteriorada la seva activitat i la seva eficàcia baixi fins a certes concentracions massa altes de NO_x a la sortida. En aquest cas, s'utilitzarà el tercer calaix per tornar als nivells d'emissions desitjats fins que el mòdul vell esgoti la seva utilitat i sigui retirat (39).

L'estructura també consta d'una primera capa a l'entrada on una graella permet distribuir el corrent gasós d'entrada, alhora que reté algunes partícules que puguin haver restat després dels filtres de mànigues. Les dimensions i forma del reactor han de ser estudiades en funció del corrent d'entrada i del temps de residència desitjat. La següent imatge mostra una estructura orientativa d'aquest tipus de reactor:

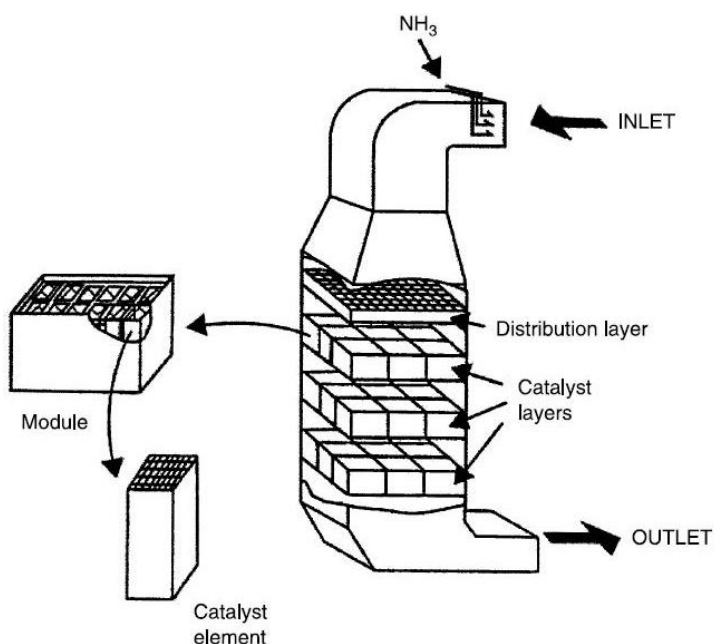


Figura 20. Estructura d'un reactor SCR monolític tipus panell d'abella (40).

Cada capa de catalitzador consta de diversos elements, els quals estan dividits en cel·les. La seva parametrització (dimensions de l'element, nombre de cel·les, gruix, etc.) es realitza en funció de la localització en el procés de tractament de gasos. Per un cas d'un SCR *low-dust*, els paràmetres dels mòduls de panell d'abella comercials són propers als següents:

Taula 11. Paràmetres orientatius dels mòduls catalítics tipus panell d'abella del SCR (40).

Dada	Unitat	Valor
Mides de cada element	mm	150 x 150
Llargada	mm	500 - 1000
Nombre de cel·les	-	25 x 25
Densitat de cel·les	cel·les/cm ²	2,8
Gruix de la paret inerta	mm	1,2
<i>Pitch</i>	mm	5,9
Àrea de superfície	m ² /m ³	520
Fracció de buit		0,63
Pèrdua de càrrega	hPa/m	3,7

Aquests valors no són definitius del disseny del present treball, sinó orientatius. Un cop s'estableixin les dimensions de la cambra de reacció s'estudiarà el dimensionat de cada capa de catalitzador, comprovant que aquest permet la obtenció del rendiment de reducció de NO_x desitjat.

4.5.3. Parametrització del reactor

4.5.3.1. Paràmetres d'operació

En aquest apartat, a més de definir les dimensions de la cambra de reacció monolítica, es plantejarà en quines condicions operarà aquesta. Aquests paràmetres es fixen, alguns d'ells, abans de dimensionar el reactor, i d'altres s'obtenen un cop s'han realitzat aquests càlculs. En tot cas, tenir presents els valors òptims d'aquests és important per poder establir uns KPI d'operació de la planta que permetin assegurar l'eficiència de la depuració dels gasos. Els paràmetres que caldrà tenir en compte són els següents:

Temperatura:

Com s'ha mencionat en molts dels apartats anteriors, té un gran efecte sobre la conversió de la reacció catalítica. En una primera estimació es fixarà una temperatura de 300 °C (573 K), ja que és la que assegura una bona eficàcia del catalitzador i resistència als sulfats segons la bibliografia (39). El corrent gasós arriba a uns 150 °C, per la qual cosa s'haurà de disposar d'un sistema de preescalfament que es dissenyarà en apartats posteriors.

Pressió:

El corrent gasós d'entrada al reactor arriba a una pressió mitja de 970 mbar (97000 Pa), la qual no acostuma a variar gaire excepte per problemes de funcionament. El sistema SCR no necessita elevar la pressió del corrent per assegurar la seva efectivitat, a excepció del ventilador de tir necessari per a superar la pèrdua de càrrega que causa el pas del fluent pel reactor.

Concentració d'oxigen:

Els sistemes SCR acostumen a treballar amb concentracions d'oxigen al corrent gasós superiors al 6% en volum. En el cas d'estudi, el valor habitual és de 8-9%. Cal controlar, però, que aquest es mantingui.

Cabal d'entrada:

Aquesta és un dels paràmetres més difícils de controlar, ja que el corrent gasós és variable. Com a valor de referència es prendran les condicions d'operació mitjanes establertes prèviament, és a dir, 82.000 Nm³/h. Aquest valor, en metres cúbics normalitzats, s'ha d'adequar a les condicions de pressió i temperatura d'aquest punt del procés:

$$82.000 \frac{Nm^3}{h} \cdot \frac{97000 Pa}{101325 Pa} \cdot \frac{573 K}{293 K} = 153.516,82 m^3/h \quad (4.7)$$

Assumint 1 atm i 20 °C com a condicions normals, aquest és el valor de cabal volumètric a l'entrada del reactor. Correspondria a un valor de 2.558.614 L/min, valor molt alt si es compara amb els resultats d'experiments en planta pilot que relacionen cabal i conversió:

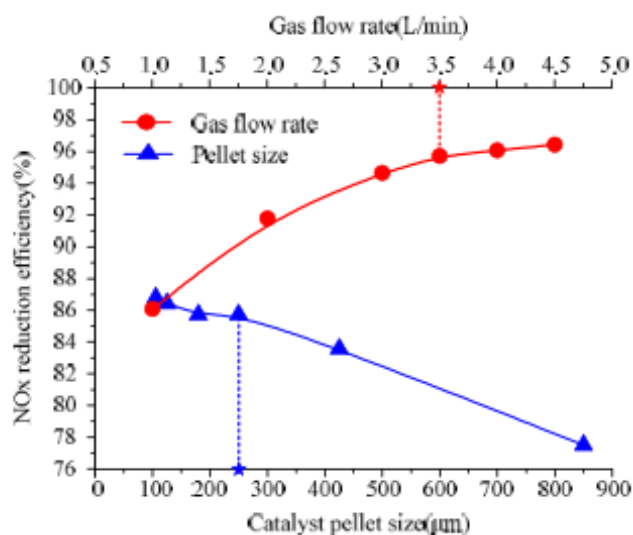


Figura 21. Relació cabal de gasos amb l'eficiència de reducció de NO_x en estudi planta pilot (40).

Segons el gràfic, a partir de valors de 4 L/min l'eficiència de la reducció arriba a valors màxims. Tot i que en un cas d'implementació els resultats no seran els mateixos, la relació cabal-conversió seguirà un patró similar. Es considerarà que el cabal tractat en el present cas és suficientment gran per situar-se en la zona de màximes eficiències.

Excés NH₃:

Tot i que en càlculs anteriors s'ha assumit un subministrament equimolar d'amoníac, els SCR acostumen a treballar amb un rang de relació estequiomètrica que oscil·la entre 1:1 i 1,2:1 de NH₃ respecte NO. El valor òptim d'operació es calcularà a posteriori, mitjançant les simulacions. Cal tenir en compte que permeti bons resultats de conversió, però alhora que no presenti una concentració d'amoníac sense reaccionar massa elevada.

Temps de residència:

En la simulació del reactor es podrà obtenir el temps de residència adequat segons els resultats de conversió obtinguts. Aquest valor estarà directament lligat al dimensionat del reactor, ja que segons el seu volum i secció es donarà un temps de residència concret per al cabal de gasos triat.

4.5.3.2. Simulació de model PFR de llit catalític fix

Per a la realització d'una primera simulació del reactor monolític se simplificarà el seu funcionament a un model de reactor de flux de pistó o *pug flow reactor (PFR)* de llit fix. Cal tenir en compte que un reactor amb catalitzador panell d'abella funciona de forma diferent, ja que el pas del corrent gasós es distribueix per superfície activa de forma diferent. Els models de difusió de matèria i el perfil de concentració, doncs, són diferents en cada tipus de reactor. La simulació que es realitzarà, però, serà en un document de càlcul Excel (Annex VI) on només es tindrà en compte el model cinètic, de manera que aquesta diferència no influenciarà gaire als resultats. La tria d'aquest model, doncs, es basa en les següents similituds:

- La cambra de reacció d'un SCR es basa en la circulació d'un flux gasós des d'una entrada fins una sortida, creant-se a mesura que la reacció es dona un perfil de concentracions. Això es pot assimilar a les hipòtesis de diferencials de volum en les que es basa un PFR.
- Les dimensions que es busquen parametritzar són una secció (en aquest cas quadrada o rectangular) i una llargada.
- El catalitzador, tot i que amb forma diferent d'aplicació de l'àrea activa, es pot assimilar al funcionament d'un catalitzador de llit fix.

L'objectiu d'aquesta simulació és poder trobar una primera aproximació del volum del reactor i del temps de residència. D'aquesta forma, el reactor podrà ser dimensionat.

El model cinètic de velocitat de la reducció catalítica de NO en el que es basa la simulació consta de les següents equacions:

$$r_{NO} = \frac{k_1 C_{NO} K_{NH_3} C_{NH_3}}{1 + K_{NH_3} C_{NH_3}} \quad (4.9)$$

$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.10)$$

$$K_{NH_3} = K_{NH_3,0} \exp\left(-\frac{H_{ad,NH_3}}{RT}\right) \quad (4.11)$$

Aquestes equacions, a més de tenir en compte la variació de la cinètica per causa de les concentracions del reactiu, també consten de un paràmetre K_{NH_3} que hi introdueix la influència de l'adsorció de NH₃ sobre la superfície activa del catalitzador (41). La bibliografia consultada estudia els paràmetres d'aquestes equacions cinètiques per a 3 catalitzadors basats en TiO₂-WO₃-V₂O₅. Per a la simulació s'ha triat utilitzar les paràmetres del catalitzador D31, ja que és en principi un dels més efectius.

Els valors dels paràmetres que permeten la utilització d'aquestes equacions són els següents:

Taula 12. Paràmetres de les equacions cinètiques de la reducció de NO (41).

Paràmetre	Valor	Unitats
A ₁	1,02·10 ⁷	m ³ /(kg·s)
E _A	7,72·10 ⁴	J/mol
K _{NH₃,0}	3·10 ⁻¹²	Pa ⁻¹ (*)
H _{ad,NH₃}	-1,37·10 ⁵	J/mol

(*) Si es treballa amb concentracions, cal fer la conversió d'aquestes unitats a m³/mol amb la constant dels gasos ideals R.

Aquest model cinètic, doncs, permet obtenir una velocitat de reacció del NO en funció dels kg de catalitzador que s'hi utilitzen. Caldrà, doncs, establir una relació entre les dimensions dels panells i la quantitat de catalitzador actiu que contenen per tal de simular una evolució de la conversió i parametritzar el reactor.

Segons la bibliografia, un catalitzador tipus panell d'abella D31 consta dels següents paràmetres:

Taula 13. Paràmetres del catalitzador monolític que s'utilitzaran per a la simulació (42).

Propietat	Unitat	Valor
Densitat de cel·les	cel·les/m ²	310077,52 (200 cel·les/in. ²)
Costat cel·la	mm	1,37
Gruix paret	mm	0,4
Densitat catalitzador	kg/m ³	1780
Llargada	m	0,3

L'espai que els electrofiltres desmantellats deixen per al sistema SCR permet una secció d'entrada d'uns aproximadament 16 m² (4x4 m). Prenent aquest valor com a referència, es dimensionarà el catalitzador. Suposant que tota aquesta àrea és ocupada per els panells, amb la densitat de cel·les donada es calcula que es treballaria amb un total d'unes 4.961.240 cel·les. Utilitzant la seva secció de pas calculada a partir de l'àrea d'una cel·la (1,37x1,37 mm), s'obté una velocitat del gas a través del catalitzador de 5 m/s.

La idea és, doncs, a partir d'aquestes suposicions trobar quina llargada permetria obtenir la conversió de NO desitjada. En la simulació es realitza una discretització temporal, amb increments

de 0,01 s. Per a cada temps de residència es pot calcular quina llargada ha recorregut el gas mitjançant la velocitat. Aquesta llargada permetrà calcular l'àrea catalítica emprada, i per tant una massa de catalitzador (W). Mitjançant aquesta massa i l'equació de la velocitat, que depèn de les concentracions en cada instant, es podrà calcular l'evolució de la conversió. L'equació donada per la bibliografia que permet aquest càlcul és la següent (41):

$$r_{NO} = \frac{V^*}{W} (C_{NO,in} - C_{NO,out}) \quad (4.12)$$

Sent V* el cabal volumètric en m³/s calculat en les condicions de pressió i temperatura d'entrada. Per a cada instant, doncs, a partir d'un valor de r_{NO} calculat a partir de les concentracions i un W calculat a partir de la llargada, es trobarà una C_{NO,out}. En la simulació s'obté, doncs, un perfil de concentracions ne funció del temps de residència i de la llargada del catalitzador.

A més de la selecció del dt adequat, les variables de la simulació seran les següents:

- Cabal total d'entrada (Nm³/h).
- Concentració NO (mg/Nm³).
- Relació estequiomètrica NO:NH₃.
- Temperatura (°C)

Abans de plantejar els resultats de la simulació, cal enumerar les simplificacions que s'han assumit per a realitzar-la:

- Pressió i temperatura constants durant tot el procés reactiu.
- Estat estacionari.
- No es considera la pèrdua d'activitat del catalitzador en funció del temps.
- Es considera, tal com la bibliografia indica (42), que el coeficient de transferència (k_c) tant del NO com del NH₃ són iguals, i que per tant els increments en les seves concentracions també són equivalents.
- Objectiu de conversió de NO per sobre de 82,5%.
- Objectiu de concentració d'amoni a la sortida per sota de 5 mg/Nm³.

4.5.3.3. Resultats de la simulació

Els càlculs realitzats en aquesta simulació s'adjunten en l'Annex VI, on es pot observar el perfil de concentracions en funció del temps discretitzat. Als paràmetres d'operació fixats inicialment, és a dir, 82000 Nm³/h, 300 ppm, 300 °C i estequiometria 1:1, els resultats obtinguts són bastant positius. Als 0,06 segons de temps de residència ja s'arriba gairebé a l'objectiu de conversió de NO. Tot i això,

es triarà com a temps de residència idoni els 0,12 segons, ja que a partir d'allà l'excés de NH₃ es troba per sota de 5 ppm. A aquest temps de residència de disseny li correspon una llargada del catalitzador de 0,6 m. Utilitzant dos panells monolítics de catalitzador D31, que cadascun fa 0,3 m de llargada (Taula 13), s'obtidria fàcilment aquest funcionament.

Cal tenir en compte que la concentració de sortida de NO obtinguda en la simulació (10,14 ppm) no és del tot realista. La conversió d'un SCR sempre té un màxim a partir del qual no es pot reduir més el NO, ja que les reaccions contràries comencen a estar afavorides a partir d'allà.

Un cop trobat el paràmetre de llargada òptim per al funcionament normal del SCR, s'aprofita la simulació per introduir diferents valors de temperatura i de relació estequiomètrica, per tal de confirmar la bona tria dels paràmetres d'operació adequats:

Taula 14. Resultats de la simulació PFR a les condicions d'operació per diferents valors de temperatura (Annex VI).

Cabal entrada (Nm ³ /h)	[NO] (mg/Nm ³)	Esteq. NH ₃ :NO	Temp. (°C)	[NO] (mg/Nm ³)	[NH ₃] (mg/Nm ³)	X NO
82000,00	300,00	1,00	220,00	229,25	97,60	23,58
82000,00	300,00	1,00	240,00	177,90	75,74	40,70
82000,00	300,00	1,00	260,00	105,57	44,95	64,81
82000,00	300,00	1,00	280,00	46,77	19,91	84,41
82000,00	300,00	1,00	300,00	10,14	4,32	96,62
82000,00	300,00	1,00	320,00	3,18	1,35	98,94
82000,00	300,00	1,00	340,00	2,15	0,92	99,28

Taula 15. Resultats de la simulació PFR a les condicions d'operació per diferents relacions estequiomètriques (Annex VI).

Cabal entrada (Nm ³ /h)	[NO] (mg/Nm ³)	Esteq. NH ₃ :NO	Temp. (°C)	[NO] (mg/Nm ³)	[NH ₃] (mg/Nm ³)	X NO
82000,00	300,00	1,00	300,00	10,14	4,32	96,62
82000,00	300,00	1,05	300,00	9,48	10,42	96,84
82000,00	300,00	1,10	300,00	9,19	16,68	96,94

Tal com es pot observar, per a valors de llargada L i massa de catalitzador similars (W), a les temperatures més baixes s'obtenen conversions molt inferiors a les desitjades. A partir de 300 °C s'obtenen valors de concentracions que, a més de ser irrealistes ja que no tenen en compte la conversió màxima, no valen la pena per el fet d'haver de gastar més energia en escalfar a temperatures més altes.

Pel que fa a la estequiometria NH₃:NO, un augment del inicial 1:1 fa que s'obtingui molt més NH₃ excedent a la sortida a canvi d'un molt lleuger augment en la conversió. Es pot confirmar a partir d'aquests resultats, doncs, que les condicions d'operació triades són les correctes.

Un cop establertes totes les variables de disseny, s'ha simulat també el comportament en cas de concentracions màximes de NO (400 ppm) i de cabal d'entrada màxim (95.500 Nm³/h). Els resultats són els següents:

Taula 16. Resultats de la simulació PFR a les condicions d'operació normals i màximes (Annex VI).

Cabal entrada (Nm ³ /h)	[NO] (mg/Nm ³)	Esteq. NH ₃ :NO	Temp. (°C)	[NO] (mg/Nm ³)	[NH ₃] (mg/Nm ³)	X NO
82000,00	300,00	1,00	300,00	10,14	4,32	96,62
82000,00	400,00	1,00	300,00	12,95	5,51	96,76
95500,00	400,00	1,00	300,00	22,02	9,37	94,50

Així doncs, es pot observar que en les pitjors condicions de treball se segueix obtenint un bon resultat en les emissions de sortida. Es considera aquest anàlisi de resultats conduent a la selecció d'aquest paràmetres triats en la simulació per al dimensionat del SCR.

4.5.4. Dimensionat final

Gràcies a la simulació realitzada s'han pogut parametritzar els panells de catalitzador monolític. Cadascun dels "calaixos" o panells s'estructura en mòduls intercanviables, que alhora contenen elements catalítics amb un número de cel·les i dimensions determinades. Adaptant les dades de referència de la Taula 11 al cas de disseny, es pot configurar cada element com un mòdul de secció 110x110 mm. Cadascun d'aquests contindria 3844 cel·les (62x62), sumant un costat de 110,14 mm.

Cada mòdul constaria de 81 elements catalítics, distribuïts en forma de 9x9. Un mòdul tindria, doncs un costat de 991,26 mm i un total de 311.364 cel·les. Cada calaix constaria de 16 mòduls distribuïts de forma 4x4, de manera que el costat total seria aproximadament de 4 m i el nombre de cel·les exacte seria de 4.981.824.

Aquest seria el resum dels paràmetres obtinguts:

Taula 17. Paràmetres dels "calaixos" o panells del catalitzador monolític.

Paràmetre	Valor
Dimensions secció (m)	4 x 4
Nombre de cel·les	4.981.824
Pitch (mm)	1,77 (1,37 + 0,4)
Llargada (m)	0,3 (cada "calaix")
Velocitat gas (m/s)	5,01 (cond. operació normals)
Nombre de mòduls	16
Dimensions del mòdul (mm)	990x990
Nombre d'elements per mòdul	81
Dimensions element (mm)	110x110

Les dimensions plantejades pel reactor en la localització del projecte, sense tenir en compte el sistema d'intercanvi de calor entre el corrent d'entrada i el de sortida (del qual se'n parlarà posteriorment), permeten una altura d'uns 6,4 m per a la cambra de reacció. Aquesta distància s'ha mesurat a partir de les dimensions de l'Annex VII, concretament de la diferència entre la cota 35020 i la 28620.

Com s'ha dit anteriorment, la idea és funcionar amb 2+1 calaixos, és a dir, tenir-ne dos en funcionament normal i disposar d'una ranura on col·locar el tercer quan l'activitat disminueixi. Sent cada calaix de 0,3 m de llargada, es pot plantejar una separació després de cada calaix d' 1 m. La zona d'entrada de gasos seria de 2,5 m de llargada, completant aquests 6,4 m disponibles. D'aquesta manera la mescla d'entrada disposaria de temps suficient per homogeneïtzar-se. El volum total de la cambra de reacció seria de aproximadament 100 m³.

La següent figura mostra aproximadament la distribució dels panells en la cambra de reacció:

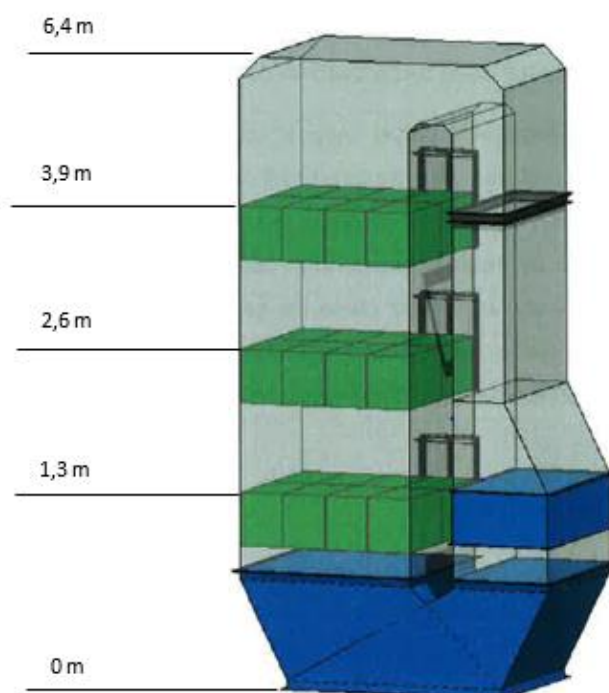


Figura 22. Esquema de la cambra de reacció del SCR, concretant les alçades de cada calaix.

4.6. Intercanviadors de calor

Els requeriments del projecte per part de l'empresa incloïen al SCR el disseny de 3 sistemes de bescanvi de calor. L'objectiu d'aquests és l'aprofitament energètic, tant dels corrents gasosos propis del SCR com d'altres corrents presents en la PVE. Els intercanviadors proposats són els següents:

- Intercanviador gas d'entrada-vapor, on es pre-escalfa l'efluent gasós a tractar amb part del vapor de les calderes.
- Intercanviador gas de sortida-condensats, on s'aprofita la calor que proporcionen els gasos de sortida del SCR per escalfar condensats provinents de les turbines.
- Intercanviador gas entrada-gas sortida, incorporat al propi SCR per l'auto aprofitament del corrent gasós.

4.6.1. Caracterització corrents

Taula 18. Característiques dels corrents del sistema d'intercanvi de calor (Annex VIII).

Corrents freds						
Corrent	Cabal	Pressió (bar a)	T _i (°C)	T _f (°C)	Ce (kJ/kg°C)	H (kJ/kg)
1	82000 Nm ³ /h	-	150	300	1,15	-
2	120 t/h	13	85	113	-	356-437
Corrents calents						
Corrent	Cabal	Pressió (bar a)	T _i (°C)	T _f (°C)	Ce (kJ/kg°C)	H (kJ/kg)
3	82000 Nm ³ /h	-	300	-	1,15	-
4	4,75 t/h	44	256,5	256,5	-	2798-1119

El corrent 1 i el corrent 3 fan referència a l'efluent gasós a depurar, però es tracten com a diferents ja que es considera el corrent d'entrada al reactor com un corrent fred que necessita ser escalfat a 300°C i el de sortida del reactor com un corrent calent que s'aprofita tèrmicament. El corrent 2 fa referència als condensats a escalfar de les 3 línies d'incineració, igual que el corrent 4 fa referència al vapor que s'aprofita de les 3 línies.

Treballant en el reactor a una temperatura de 300 °C implica haver d'escalfar fins aquest valor el corrent 1, cosa que és impossible fer amb els corrents dels que es disposa ja que cap té una temperatura superior. Caldrà, doncs, un cost energètic extra per poder portar el corrent gasós a 300 °C. S'optarà per reescalfar el vapor (corrent 4) fins a temperatures superiors a 300 °C, de manera que aquest sigui el que pugui escalfar el corrent gasós. D'aquesta forma es pot reduir, a més, el cabal de vapor necessari, de manera que es compensa el cost energètic extra amb una mica més de vapor disponible per a altres usos de planta.

Així doncs, el corrent 4 passa a tenir les següents característiques:

Taula 19. Re-càlcul de les dades del corrent 4.

Corrent	Cabal (t/h)	Pressió (bar a)	T _i (°C)	T _f (°C)	H _i (kJ/kg)	H _f (kJ/kg)
4	4,33	44	305	305	2962	1119

El cabal de vapor rescalfat ha sigut re calculat de manera que faci la mateixa aportació energètica que en el cas de 4,75 t/h de vapor saturat. El cost energètic extra per rescalfar el vapor és d'aproximadament 710 MJ/h. Aquesta energia es pot proporcionar aprofitant un altre corrent calent de la planta, com podria ser el corrent de gasos de sortida dels forns, o amb calefacció externa.

Les característiques de cada bescanviador s'enumeren a continuació. S'anomenaran 1-4, 2-3 i 1-3 en referència als corrents que hi circulen:

- **1-4:** bescanviador de tipus carcassa i tubs. El gas (corrent 11) circula per la carcassa, mentre que el vapor (4) ho fa pels tubs. És indiferent si treballa a equicorrent o a contracorrent, ja que la temperatura d'entrada i sortida del vapor és la mateixa i només canvia d'estat. Construït amb acer al carboni A106 per als gasos i acer aliat ASTM 335 per als vapors.
- **2-3:** bescanviador de tipus carcassa i tubs. El gas (corrent 3) circula també per la carcassa i els condensats (corrent 2) pels tubs. En aquest cas, s'estudiarà en cada cas si és més efectiu treballar a equicorrent o a contracorrent. Construït amb acer al carboni A106
- **1-3:** bescanviador de plaques, per tal de maximitzar l'àrea efectiva per unitat de volum. Al tractar-se del mateix corrent gasós, és necessari treballar a contracorrent per simplicitat de l'estructura del SCR. Construït del mateix material que el reactor, acer inoxidable 316L.

Pel que fa als valors dels coeficients de transferència global de calor (U) en cada intercanviador, es prendran els següents valors:

Taula 20. Valors suposats dels coeficients globals de transferència de calor per a cada bescanviador (43).

Intercanviador	Tipus	U (kW/m ² °C)
1-4	Vapor-gasos (tubular)	1
2-3	Gasos-aigua (tubular)	0,2
1-3	Gasos-gasos (plaques)	2

Degut a que els corrents ja consten de moltes especificacions, l'única variable que cal optimitzar per dissenyar el sistema d'intercanviadors és quin serà l'ordre de la seqüència de bescanviadors. Es donen, per tant, 4 opcions diferents. Dues d'elles, però, seran descartades degut a que s'ha dissenyat el sistema d'intercanvi de manera que hagi de ser el vapor qui porti al corrent gasós a 300 °C. Cal calcular per cadascuna quina serà l'àrea total de bescanviador necessària i triar la que sigui més baixa, ja que aquesta serà millor en quant a cost econòmic i espai necessari.

Per als càlculs de la simulació de les seqüències de bescanviadors s'utilitzaran les següents hipòtesis:

- La calor bescanviada pels corrents 1 i 3 es calcularà amb la fórmula $m \cdot C_e \cdot (T_f - T_i)$.
- La calor bescanviada pels corrents 2 i 4 es calcularà amb la fórmula $m \cdot (H_f - H_i)$.
- El càlcul de l'àrea d'intercanvi es farà en base a la fórmula $Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{ml}$.
- Es consideren unes pèrdues de calor d'un 3% (97% de rendiment) a tots els bescanviadors.
- Per el corrent gasós (1 i 3), es considera el seu cabal i C_e constants abans i després de la cambra de reacció, és a dir, independents de la composició.

- Es considera que durant la reacció la pressió i la temperatura del corrent no varien.
- Es pren com a densitat del gas un valor mitjà de $3,89 \text{ kg/Nm}^3$.
- Es considera el preu final directament proporcional a l'àrea total, de manera que aquest serà el valor a minimitzar sense tenir en compte costos diferents per a cada tipus de intercanviador.

Els resultats obtinguts en els càlculs (Annex IX) demostren que una de les dues opcions restants tampoc és viable, ja que implicaria que el bescanviador 1-3 també estaria elevant el corrent fred a temperatures superiors a la limitació de la temperatura del corrent calent.

Queda, doncs, la seqüència 4 com a única opció viable. Aquesta és la que, seguint l'ordre dels bescanviadors pels quals passa el corrent de gasos, segueix els següents passos:

1. Bescanviador 1-3, on amb el propi corrent de sortida del reactor elevem la temperatura dels gasos a $276,85 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Bescanviador 1-4, on amb els vapors rescalfats s'eleva finalment la temperatura del corrent de $276,85$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$
3. Després de passar pel reactor, entra al bescanviador 2-3, on el corrent gasós (encara prou calent) escalfa condensats de la planta.
4. El corrent de sortida del reactor entra al bescanviador 1-3, on escalfa el corrent d'entrada tal com es descriu al pas 1.

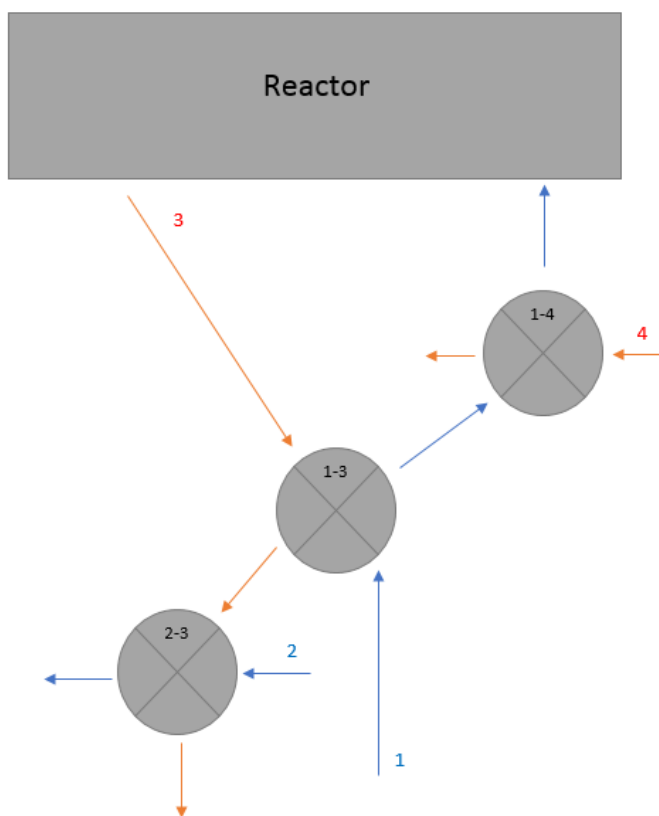


Figura 23. Esquema de la seqüència d'intercanviadors a l'opció 4 (Annex IX).

L'àrea total d'intercanvi de calor en aquesta opció és de 720,65 m². A més de ser un valor raonable, és la única opció viable per el paràmetre de 300 °C de temperatura de reacció.

Les característiques dels bescanviadors a instal·lar, doncs seran les següents:

Taula 21. Paràmetres de disseny del sistema d'intercanviadors de calor triat.

Bescanviador	T _e (°C)	T _s (°C)	Q _{besc} (MJ/h)	A (m ²)
1-4	276,9 (1) / 305 (4)	300 (1) / 305 (4)	8.491,6	176,1
1-3	150 (1) / 300 (3)	276,9 (1) / 169,2 (3)	46.532,4	305,9
2-3	85,0 (2) / 169,2 (3)	113,0 (2) / 141,9 (3)	9.720,0	238,7

Finalment, tots els bescanviadors es dissenyaran per funcionar a contracorrent.

4.7. Ventiladors de tir

Cal instal·lar al final de cada línia un sistema que permeti generar en el corrent gasós la depressió suficient perquè aquest arribi a poder circular fins la sortida de la xemeneia. S'ha de tenir en compte

que aquest ventilador ha de tenir la potència suficient per fer que tot el cabal de gasos superi la pèrdua de càrrega que provoca el SCR. Els principals factors que influeixen en aquesta sobrepressió són:

- Pèrdua de càrrega a causa dels monòlits catalítics.
- Altura de la xemeneia.
- Pèrdues per fricció en els conductes.

A l'hora de triar la potència d'aquest ventilador es plantejarà que aquest sigui capaç d'impulsar el corrent inclús en els casos de més requeriment de pressió. En el cas de la pèrdua de càrrega dels calaixos catalitzadors, per exemple, se suposarà un funcionament amb 3 mòduls, on s'haurà de superar la pèrdua que provoca l'element que s'afegeix quan s'ha perdut l'activitat dels 2 primers.

Prenent com a referència els valors de la Taula 11, la pèrdua de càrrega a causa dels mòduls monolítics de panell d'abella és de 3,7 hPa/m. Aquests valors estan referits a velocitats de 5 m/s (40), per la qual cosa és plausible suposar aquesta pèrdua de càrrega per les condicions de treball donades. Per a 3 mòduls la llargada és de 0,9 m, per tant això implica una pressió a superar de 3,33 hPa (3,33 mbars).

La instal·lació del SCR suposa pels gasos superar un desnivell de +10,8 m. Si s'aplica el terme de l'equació de Bernoulli que fa referència a la pèrdua de càrrega per altura, s'obté el valor a superar per poder impulsar el corrent gasós:

$$\Delta P = \rho g(z_2 - z_1) = 412,13 \text{ Pa} \cdot \frac{1 \text{ mbar}}{100 \text{ Pa}} = 4,12 \text{ mbar} \quad (4.13)$$

Pel que fa a les pèrdues de càrrega per fricció, aquestes no poden ser calculades amb precisió si no es disposa del disseny de tota la estructura per la qual circularà el corrent gasós. Això implica tenir en compte colzes, desviacions, rugositats dels elements dels intercanviadors, etc. És per això que en el present treball no es realitzarà un càlcul exacte de la pèrdua de càrrega del sistema en el disseny dels ventiladors de tir.

Es prendran els valors de les estimacions plantejats per l'empresa d'enginyeria a l'avantprojecte presentat. Es pren un valor de 82 mbars com a pèrdua de càrrega originada per la fricció. A més, s'aplica un factor de 1,2 a l'increment de pressió del SCR per tal de tenir en compte el possible augment de pèrdua de càrrega per deteriorament. El valor final serà aproximadament:

$$\Delta P_{tot} = (3,33 \text{ mbar} + 4,12 \text{ mbar}) \cdot 1,2 + 82 \text{ mbar} = 90,94 \text{ mbar} \quad (4.14)$$

L'objectiu del ventilador instal·lat en cada línia és poder impulsar cada corrent gasós fins un col·lector comú a les 3 línies, que portarà els gasos a la xemeneia d'emissió. Es considera que s'ha de portar aquest corrent fins a la pressió d'impulsió de 2 mbars. La pressió que ha de ser capaç d'aplicar el ventilador de cada línia ha de ser de 92,94 mbars.

La potència necessària per poder aplicar aquesta pressió al corrent gasós es calcularà aplicant el cabal volumètric. Prenent com a valor el cabal en condicions d'operació màxima (95.500 Nm³/h), 970 mbars com a pressió del corrent i 140 °C com a temperatura de sortida dels gasos, el cabal serà de 138201,9 m³/h. El càlcul de la potència teòrica necessària és el següent:

$$92,94 \text{ mbar} \cdot \frac{100 \text{ Pa}}{1 \text{ mbar}} \cdot \frac{1 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2}{1 \text{ Pa}} = 9294 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \cdot 138201,9 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2} \quad (4.15)$$

$$= 12844448495 \frac{\text{J}}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 356791,24 \text{ W} = 356,8 \text{ kW}$$

Els ventiladors de tir es dissenyaran, doncs, amb una potència d'entre 400 i 500 kW.

4.8. Filosofia de control

En l'últim punt de l'apartat del disseny del SCR es descriurà breument quin serà el sistema de control que s'utilitzarà per a dosificar l'amoníac. Aquesta dosificació estarà regulada per els detectors de concentració en continu ja instal·lats actualment a la sortida dels gasos per la xemeneia. Aquest sistema *feed-back* regularà la vàlvula de control de la dosificació de NH₃, augmentant-la si els valors de NO de sortida superen els límits i reduint-la si els superen els valors de NH₃ no reaccionat (*ammonia slip*). Els valors màxims que es fixaran seran de 50 mg/Nm³ en el cas del NO i 5 mg/Nm³ en cas del NH₃. D'aquesta manera es treballarà amb una tecnologia de control de llaç tancat que asseguri que les emissions se situen sempre notablement per sota dels màxims legals.

Tanmateix, també s'instal·laran controladors de concentracions de NO a les entrades de cada cambra de reacció SCR. Aquestes serviran per aplicar també un sistema *feed-forward*, que permet preveure els augments en la concentració de NO_x als gasos de combustió i poder ajustar els valors per tal d'evitar des d'un primer moment el seu augment a la concentració de sortida. Aquests també controlaran les vàlvules reguladores de dosificació d'amoníac.

Si s'utilitza l'esquema de càlcul aplicat a la simulació de l'apartat 4.5, s'observa que quan les concentracions a l'entrada de NO són màximes, el valor de sortida més perillós és el de NH₃. En aquest sistema de càlcul, la solució de control radicaria en reduir la dosificació de NH₃ a valors estequiòmètrics de 1:0,95 (NO:NH₃). Cal tenir en compte que aquesta simulació presenta valors de conversió màxima superiors als reals, de manera que aquest canvi podria augmentar en excés la

concentració de sortida de NO. A l'hora de programar aquest sistema de control caldria tenir en compte el funcionament real del SCR per tal de trobar l'equilibri entre les dues concentracions de sortida que es pretenen regular.

També s'instal·laran mesuradors en continu de temperatura per tal de controlar l'assoliment de la temperatura d'operació del reactor i no perdre eficiència a causa d'aquest paràmetre. Aquest se situaran en dos punts estratègics: en el reactor "in situ" i en la sortida del filtre de mànigues, per preveure una temperatura inicial anormal.

Pel que fa a la mesura de concentració de SO₂ i de partícules, és necessària per tal de protegir els catalitzadors i no deteriorar-los. Els sistemes de depuració d'aquests, però, ja disposen de mesuradors a les seves sortides, per la qual cosa el control es realitzarà mitjançant aquests.

Per últim, es realitzaran mesures en continu dels cabals d'entrada, tant per preveure un període d'operació a cabals màxims com per detectar possibles fugues o altres problemes.

5. Discussió de resultats

Finalment, s'ha pogut dissenyar un sistema SCR que compleixi els objectius del projecte: millorar l'efectivitat d'eliminació dels NO_x de l'actual SNCR. Si les premisses i simplificacions a partir de les quals s'han realitzat els càlculs de les simulacions es compleixen, aquest sistema seria capaç de presentar una conversió del NO a N₂ per sobre de l'objectiu del 82,5%.

Com s'ha mencionat anteriorment, els resultats de la simulació no es correspondran amb els reals ja que aquesta no té en compte les reaccions de formació de NO_x que frenen la conversió a partir de certs alts valors. Tot i això, els resultats presenten suficient folgança per assumir que en un cas "realista" d'exploació la conversió seguirà per sobre dels objectius marcats. El disseny del reactor, en el que aquest treball volia focalitzar-se, és efectiu.

La solució proposada en el present treball compleix, doncs, amb els següents requisits del projecte:

- Dimensionat d'un reactor SCR per línia que permeti la reducció de les emissions de NO_x per sota de 50 mg/Nm³ en condicions d'operació normals.
- En condicions d'operació màximes, aquest disseny permet seguir per sota els límits legals d'emissions.
- Els valors de fuga de NH₃ (*ammonia slip*) també estan per sota dels límits.
- Els paràmetres triats coincideixen amb els requeriments del projecte d'espai i d'operació.
- Tanc d'emmagatzematge de NH₃ amb les dimensions adequades per alimentar les 3 línies.
- Sistema de control que permeti la regulació de les dosificacions.
- Sistemes d'intercanvi de calor per l'aprofitament energètic dels corrents requerits pel projecte.
- Conductes de circulació de gasos, dosificació i ventiladors de tir dissenyats.

Tot i que aquesta memòria no ha pogut abastir tot els punts del projecte a implementar real, obviant el disseny de les connexions elèctriques o desmantellaments de filtres actuals, aconpleix tota la part de disseny de la cambra de reacció catalítica i tots els seus complements que s'havia fixat com a objectiu d'aquest treball.

Actualment l'empresa ha rebut una de les primeres ofertes per part de l'enginyeria on es detalla la solució proposada. S'utilitzarà la informació continguda en aquesta documentació de forma comparativa amb el disseny realitzat en aquest treball per observar les diferències principals i analitzar els resultats i les decisions preses.

Es comentaran, doncs, les diferències entre els principals elements de disseny:

Cambrà de reacció:

En ambdós casos s'han triat com a solució el reactor monolític tipus panell d'abella, en estructura de mòduls 2+1R. La tecnologia de catalitzador triada és en els dos casos la mateixa: basats en òxid de titani dopat amb òxid de tungstè i vanadi. La solució proposada és, doncs, probablement la millor per al corrent a tractar en un SCR *low-dust*.

Les diferències radiquen en els paràmetres de dimensionat i en la temperatura d'operació. Mentre que, segons la bibliografia consultada, aquesta s'havia de fixar a 300 °C per tal d'obtenir la conversió desitjada, la consultoria oferta un catalitzador capaç d'obtenir aquests resultats operant a 240-250 °C. Degut a la seva major accessibilitat a la informació de les tecnologies catalítiques més novadores, han pogut seleccionar una opció millor.

Això provoca un canvi en el dimensionat d'aquest, ja que s'adaptarà a les característiques d'aquest catalitzador. Les dimensions dels mòduls catalítics del disseny de la oferta no aprofiten tot l'espai disponible (4x4 m) ja que no requereixen de tant volum de catalitzador. Una secció més petita implica major velocitat de pas del corrent, que segurament deu ser compensada per la major efectivitat del catalitzador. El fet, doncs, que hagin pogut accedir a les dades d'un catalitzador diferent al triat en el disseny del present treball fa que els paràmetres difereixin en ambdós dissenys.

A continuació s'exposen les avantatges i inconvenients dels dos dissenys:

	Disseny TFG:	Disseny oferta:
Avantatges	<p>Catalitzador més econòmic.</p> <p>Aprofitament total de l'espai.</p>	<p>Menor T d'operació, menor cost energètic de pre-escalfament.</p> <p>Menor volum total, menor cost del reactor.</p>
Inconvenients	<p>Operació a temperatures més altes (300°C).</p> <p>Més volum total, major cost de del reactor.</p>	<p>Catalitzador més costós.</p> <p>Major velocitat, major pèrdua de càrrega.</p>

Tanc d'emmagatzematge de NH₃:

En els dos casos es tria com a reactiu a subministrar el NH₃ en dissolució aquosa al 25%. També coincideix el material de fabricació del tanc (acer 316L). El tanc de l'oferta, però, es dimensiona per a 35 m³ de volum útil, respecte els 50 m³ proposats en aquest treball. Això suposaria, doncs, un abaratiment de costos, i menys impacte en l'espai disponible.

Optar per un tanc més petit, però, implica augmentar la periodicitat de les recàrregues del tanc, per tant es pagarà més pel transport del producte. Per altra banda també caldria modificar les alarmes de nivell per tal d'adaptar-les i tenir cert marge de maniobra. A la oferta no s'especifica res sobre aquests aspectes, per la qual cosa no es pot realitzar una comparació més extensa.

Intercanvi de calor:

Pel que fa als bescanviadors de recuperació d'energia, els criteris de disseny requerits per l'empresa han delimitat el disseny d'aquests. Igualment, en el disseny de la oferta es tria la mateixa seqüència de bescanviadors, per la qual cosa la proposta de solució al requeriment d'un sistema d'aprofitament energètic ha sigut molt similar.

Les diferències ve donada per els paràmetres de la cambra de reacció ja que, com s'ha mencionat abans, el catalitzador de l'oferta és capaç de treballar a 240 °C. El fet de no haver de preescalfar els gasos fins a 300 °C, tal i com s'ha dissenyat en aquesta memòria, fa que els fluxos de calor intercanviats canviïn, i el cost tèrmic sigui inferior. A més, és possible utilitzar el corrent de vapor a la temperatura inicial (256,5 °C) per escalfar el corrent d'entrada al reactor fins a 240 °C.

La tria d'un millor catalitzador que permet treballar a temperatures més baixes fa, doncs, que el cost energètic de condicionar l'efluent gasós sigui inferior respecte el disseny del present treball. Per altra banda, aquest catalitzador triat a la oferta implicarà més cost d'inversió inicial.

Ventiladors de tir:

Un cop més, la diferència es troba en el fet que les característiques del catalitzador difereixin entre les del disseny propi i les del disseny de l'enginyeria. El fet que la tecnologia a la que l'oferta real té accés faci que el reactor sigui més efectiu implica que aquest pugui reduir les seves mides. Això, com a contrapartida, augmenta la pèrdua de càrrega del corrent gasós que provoca el pas pels mòduls catalítics, ja que menor àrea implica que aquest passi a major velocitat.

Aquest no aprofitament de tot l'espai disponible redueix el preu de l'estructura, però fa que els ventiladors de tir hagin de ser dissenyats per a poder vèncer una pèrdua de càrrega superior. És per això que la oferta presenta ventiladors de tir de 1000 kW de potència, duplicant els 500 kW seleccionats en el disseny del TFG.

Control i dosificació:

Pel que fa a aquest apartat, no difereixen gaire els dos dissenys. Els dos plantegen sistemes *feed-back* i *feed-forward* que permetin regular la injecció de NH_3 mitjançant atomitzadors.

6. Anàlisi de l'impacte ambiental

El principal motiu de l'estudi que s'ha realitzat en el present treball és, precisament, la reducció de l'impacte ambiental del procés de valorització energètica dels residus sòlids urbans que tracta l'empresa TERSA. Gràcies a la implementació del SCR descrit en la memòria s'assolirà, en funcionament normal, una reducció del 50% de les emissions de NO_x respecte els valors mitjans actuals.

Pel que fa a les altres emissions, l'únic indicador sobre el qual pot tenir impacte la implementació del SCR és sobre la mesura de concentració d'amoníac a la sortida. La mala dosificació d'aquest reactiu pot generar un augment en les emissions de NH₃, per la qual cosa cal que el sistema de control que la regula sigui efectiu. En cas que es controli correctament l'estequiometria respecte la concentració dels NO_x dels gasos a tractar, no hauria de suposar un augment en l'impacte ambiental per fuga de NH₃.

El principal impacte ambiental de la instal·lació d'un SCR ve donat, doncs, per el residu que suposa un mòdul catalític un cop ha esgotat la seva activitat. Els catalitzadors basats en òxids de titani, tungstè i vanadi són tòxics per als éssers vius, arribant incús a poder ser cancerígens. Cal, doncs, que un cop siguin substituïts (cada 2 anys aprox.) aquests siguin tractats adequadament. Degut a que la empresa no té experiència en tractament d'aquest tipus de residus, s'encarregaria a una empresa externa el manteniment dels mòduls monolítics de panell d'abella i el tractament dels residus. Algunes ofereixen tractaments per reactivar les superfícies de les cel·les d'aquests catalitzadors, de manera que poden ser re-comercialitzats.

La resta d'estructura construïda també s'ha de tenir en compte, ja que quan la vida útil del projecte s'acabi generarà un residu. La majoria està construïda d'acer inoxidable (316L) o d'altres tipus d'acer al carboni. Caldria, doncs, desfer-se d'aquesta estructura un cop sigui residu de forma curosa amb el medi ambient. La realització de l'obra civil i muntatge necessari també generarà partícules que perjudicaran la qualitat de l'aire, per la qual cosa també caldrà tenir en compte aquest impacte ambiental durant la fase d'implementació.

Per últim, cal tenir en compte l'energia que gastarà l'explotació d'aquest sistema, tot i que aquesta està minimitzada gràcies als recuperadors de calor. També l'energia gastada pels ordinadors amb els que s'ha realitzat tota la feina d'enginyeria i redacció de la memòria, així com el paper i tinta que s'hagi gastat per imprimir documents.

Conclusions

En aquest treball s'ha pogut encarar una feina de disseny de projectes a partir d'un problema d'una empresa real. S'ha realitzat una recerca d'informació sobre les tecnologies actuals de tractament de NO_x en plantes d'incineració per tal de trobar la millor solució. Aquesta solució, acotant el seu contingut als punts d'interès del treball, ha passat per una parametrització de la cambra de reacció en funció del principal objectiu del projecte: augmentar l'efectivitat de reducció de les emissions de NO_x.

S'ha dissenyat, doncs, un sistema SCR capaç de donar una conversió de l'entrada de NO superior al 82,5%, reduint les emissions a valors d'uns 50 mg/Nm³ de NO_x. També s'han dissenyat tots els elements complementaris a la cambra de reacció del SCR que s'havien marcat com a objectiu: intercanviadors de calor, tanc d'emmagatzematge, sistema de dosificació de NH₃ i control. En definitiva, s'ha pogut realitzar la feina d'avantprojecte o de primera oferta tècnica que una enginyeria realitzaria en aquest cas.

L'objectiu de realitzar aquest treball era poder comparar els resultats d'aquesta recerca i proposta de solució amb la proposta real. En l'apartat d'anàlisi de resultats s'han descrit les similituds entre els dos dissenys. Es pot concloure que les diferències més significatives venen donades pels paràmetres del catalitzador, ja que en la oferta real s'ha pogut accedir a dades de catalitzadors comercialitzats reals mentre que els que s'han utilitzat en el treball provenen d'articles experimentals. Aquesta és la causa de les diferències que es donen entre els dos dissenys, no només de dimensionament del reactor, sinó que també ha afectat a la temperatura dels corrents dels bescanviadors, el disseny dels ventiladors de tir, etc.

Es pot dir, doncs, que més enllà d'aquestes diferències donades per qüestions d'accés a dades certes tecnologies catalítiques més avançades, per la resta de factors les dues solucions proposades conflueixen en les decisions de disseny. Aquesta realització d'un projecte paral·lel i posterior comparació enriqueix els dos treballs. Els dos han plantejat una solució similar, de manera que aquesta queda reforçada com a òptima. A partir d'aquí, la seva parametrització quedaria modificada segons l'efectivitat del catalitzador triat.

En resum, la realització d'aquest treball ha implicat una notable tasca de recerca bibliogràfica, així com un anàlisi força acurat de la informació aconseguida, per poder comparar-la amb la documentació aportada per l'enginyeria que dissenya la instal·lació real. Aquesta dinàmica ha representat, alhora que la oportunitat d'aprendre en el marc d'un tema de gran interès estratègic, tecnològic i relacionat amb l'enginyeria, l'oportunitat de auto formació en el desenvolupament d'un projecte amb un "mirall real" de seguiment.

Anàlisi Econòmica

En aquest apartat es desglossarà un pressupost aproximat dels costos d'inversió i d'operació que suposaria la instal·lació del SCR dissenyat a la PVE de TERSA. Cal dir que la present memòria només té com a objectiu el disseny de tot element funcional del SCR pel que fa a la reducció de les emissions de NO_x. Altres costos necessaris en el projecte real no es tindran en compte, com poden ser les instal·lacions dels quadres elèctrics necessaris o actuacions d'obra civil complementàries.

Degut a la poca accessibilitat a la informació, la majoria dels valors s'extrauran de les estimacions econòmiques realitzades conjuntament per TERSA i l'empresa d'enginyeria en fase d'avantprojecte (Annex X).

Resum costos

Total costos instal·lació:	13.548.785 €
Costos anuals d'exploració:	575.060 €/any

Desglossament econòmic

Costos d'instal·lació

Reactors SCR:

Descripció	Mesura	Preu unitari per mesura (€)	Preu total (€)
Subministrament equips SCR. Carcasses d'acer inoxidable 316L resistent a la corrosió.	3 ud.	3.500.000 (*)	10.500.000
Estructura suport equips	-	365.000	365.000
Calorifugat SCR	-	500.000	500.000
Ventiladors de tir. Ventiladors de 500 kW, incloent el desmuntatge dels anteriors.	3 ud.	200.000	600.000
Transport	-	90.000	90.000
Muntatge	-	940.000	940.000
Posada en marxa, proves i formació			Inclosos
Enginyeria, legalitzacions i documentació			Inclosos
Recanvis per a 2 anys			Inclosos
		TOTAL	12.995.000

(*) Cal tenir en compte, com s'ha comentat en l'anàlisi de resultats, que la solució triada en aquest treball hauria de suposar un estalvi en la tecnologia del catalitzador. Aquest valor, doncs, es veuria reduït per el cas plantejat per la memòria.

Recuperador de calor per condensats:

Descripció	Mesura	Preu unitari per mesura (€)	Preu total (€)
Tub de 4" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	143,2 m	138,76	19.870,43
Tub de 6" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	24,0 m	149,98	3.599,52
Tub de 8" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	104,0 m	174,95	18.194,80
Vàlvula de comporta manual amb brides. Construïda de de ASTM A216, 200 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	492,38	1.477,14
Vàlvula de seient amb brides. Construïda de ASTM A216, 100 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	590,77	1.772,31
Vàlvula de retenció de clapeta amb brides. Construïda de ASTM A216, 200 mm de diàmetre nominal.	1 ud.	520,86	520,86
Vàlvula de seguretat. Construïda de ASTM A216, 70 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	824,37	2.473,11
Vàlvula de regulació de seient de 3 vies. Construïda de ASTM A216, 200 mm de diàmetre nominal. Actuador d'aire comprimit inclòs.	1 ud.	3.555,89	3.555,89
Transmissor de temperatura 0-20 mA.	3 ud.	70,74	211,41
Substitució bombes condensats existents. 55/75 kW de potència instal·lada.	2 ud.	25.000,00	50.000,00
Subministrament, muntatge i posada en marxa. Tubs construïts en AISI304	3 ud.	100.000,00	300.000,00
		TOTAL	401.675,47

Bescanviadors vapor per escalfament de gasos:

Descripció	Mesura	Preu unitari per mesura (€)	Preu total (€)
Tub de 2" de diàmetre (colzes inclosos). Acer aliat (ASTM 335 Gr.P11) i aïllament tèrmic de llana de roca.	19,5 m	103,12	2.010,84
Tub de 1 1/2" classe A2F de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	54,0 m	92,21	4.979,34
Tub de 1 1/4" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	12,0 m	85,38	1.024,56
Tub de 1" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	75,0 m	79,00	5.925,00
Tub de 4" de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	13,0 m	129,76	1.686,88
Tub de 1 1/2" classe A2B de diàmetre (colzes inclosos). Acer al carboni (A106GrB) i aïllament tèrmic de llana de roca.	4,0 m	55,45	221,80
Tub flash (<i>flash pipe</i>) de DN600 PN64 Acer al carboni (A06GrB).	1 ud.	20.000,00	20.000,00
Vàlvula de seient amb brides. Construïda de de ASTM A182, 50 mm de diàmetre nominal.	12 ud.	517,85	6.214,20
Vàlvula de comporta manual amb brides. Construïda de de ASTM A182, 50 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	299,25	897,75
Vàlvula de retenció de clapeta amb brides. Construïda de de ASTM A182, 25 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	200,20	600,60
Vàlvula de seguretat de recorregut curt. Construïda de de ASTM A182, 25 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	1.301,87	3.905,61
Vàlvula de comporta manual amb brides. Construïda de de ASTM A182, 40 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	67,51	202,53

Vàlvula de seient amb brides. Construïda de de ASTM A105, 25 mm de diàmetre nominal.	2 ud.	85,90	171,80
Vàlvula de seguretat de recorregut curt. Construïda de de ASTM A105, 20 mm de diàmetre nominal.	1 ud.	251,69	251,69
Vàlvula de regulació de seient de 2 vies amb brides. Construïda de de ASTM A182, 50 mm de diàmetre nominal.	3 ud.	893,51	2.680,53
Filtre colador amb forma de Y amb brides. Construït de de ASTM A182, 50 mm de diàmetre nominal i perforacions d'1,5 mm de diàmetre.	3 ud.	96,48	289,44
Filtre colador amb forma de Y amb brides. Construït de de ASTM A105, 40 mm de diàmetre nominal i perforacions d'1,5 mm de diàmetre.	1 ud.	80,69	80,69
Purgador automàtic. Construït de de ASTM A105, 50 mm de diàmetre nominal.	1 ud.	180,95	180,95
Transmissor de temperatura 0-20 mA	3 ud.	70,74	211,41
Manòmetre de glicerina. Per pressió de 0 a 10 bars, 1/4' de diàmetre.	1 ud.	17,93	17,93
Subministrament i instal·lació	-	13.611,42	13.611,42
		TOTAL	65.164,97

Tanc d'emmagatzematge de NH₃:

Descripció	Mesura	Preu unitari per mesura (€)	Preu total (€)
Treballs previs i excavació	-	6.305,67	6.305,67
Cimentació	-	42.568,81	42.568,81
Estructura	-	43.288,85	43.288,85
Tancaments	-	21.385,43	21.385,43
Acabats	-	8.896,01	8.896,01
Control de qualitat	-	2.000,00	2.000,00
Seguretat i salut, i pla de gestió de residus	-	2.500,00	2.500,00
		TOTAL	126.944,77

Resum costos instal·lació:

Cost reactors SCR:	12.995.000 €
Cost recuperador de calor per condensats:	401.675 €
Cost bescanviador vapor per escalfament de gasos:	65.165 €
Cost tanc emmagatzematge NH ₃ :	126.945 €
Total costos inversió:	13.548.785 €

Costos anuals d'explotació

Descripció	Mesura	Preu unitari per mesura (€)	Preu total (€/any) (II)
Subministrament NH₃	830.760 kg/any	0,21	174.459,60
Cost energètic (I)	1.200.000 kWh/any	0,1255	150.600,00
Recanvis mòduls catalítics	1 recanvi cada 2 anys	500.000,00	250.000,00
Cost preescalfament vapor	(III)	-	0,00
		TOTAL	575.059,60

(I) Aquest costos només inclouen els ventiladors de tir. El cost energètic del quadre elèctric no es té en compte ja que no era l'objectiu del present treball.

(II) S'assumeixen 8000 hores de treball a l'any.

(III) S'ha assumit per al disseny triat que el vapor es preescalfava amb els gasos de sortida dels forns crematoris fins a 305 °C per a poder portar el corrent gasós fins a la temperatura de reacció (300 °C). Tot i que es consideri un cost 0 per a aquesta operació, s'afegeix al pressupost ja que cal tenir en compte el cost de la pèrdua de calor que aquest preescalfament suposa.

Bibliografia

- (1) "Planta De Valorització Energètica." Tersa. Accessed February 12, 2019. http://www.tersa.cat/ca/planta-de-valorització-energètica_2172.
- (2) "Directiva 2010/75/UE Del Parlamento Europeo Y Del Consejo, De 24 De Noviembre De 2010, Sobre Las Emisiones Industriales (prevención Y Control Integrados De La Contaminación)." EUR-Lex Access to European Union Law. Accessed February 13, 2019. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/ALL/?uri=CELEX:32010L0075>.
- (3) "Real Decreto 815/2013, De 18 De Octubre, Por El Que Se Aprueba El Reglamento De Emisiones Industriales Y De Desarrollo De La Ley 16/2002, De 1 De Julio, De Prevención Y Control Integrados De La Contaminación." Agencia Estatal Boletín Oficial Del Estado. Accessed February 14, 2019. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2013-10949>.
- (4) "Characterisation and Estimation of Dioxin and Furan Emissions from Waste Incineration Facilities." Australian Government. Department of the Environment and Energy. Accessed February 15, 2019. <http://www.environment.gov.au/protection/publications/dioxin-and-furan-emissions-waste-incineration-facilities>.
- (5) "Informes Mensuals Emissions." Departament De Territori Y Sostenibilitat. Accessed February 14, 2019. http://mediambient.gencat.cat/ca/05_ambits_dactuacio/atmosfera/emissions_industrial_s/el_control_i_la_inspeccio/informes-mensuals-emissions/altres/.
- (6) Innovative Strategies and Economics Group Air Quality Strategies and Standards Division Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency, Daniel C. Mussatti. "EPA Air Pollution Control Cost Manual (Sixth Edition)." *Journal of the Air Pollution Control Association*, January 2002. Accessed February 18, 2019. doi:10.1080/00022470.1980.10465919.
- (7) "Nitric Oxide." Chemical Book. Accessed February 18, 2019. https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB5433122_EN.htm.
- (8) "Nitrogen Monoxide." Substance Information - ECHA (European Chemicals Agency). Accessed February 18, 2019. <https://echa.europa.eu/es/substance-information/-/substanceinfo/100.030.233>.
- (9) "Óxidos De Nitrógeno." CRANA. Fundación Centro De Recursos Ambientales De Navarra. Accessed February 18, 2019. http://www.crana.org/es/contaminacion/mas-informacion_3/axidos-nitrigeno-nox-no2.
- (10) "Óxidos De Nitrógeno." Ministerio Para La Transición Ecológica. Accessed February 18, 2019. <http://www.prtr-es.es/NOx-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html>

- (11) "Nitrogen Dioxide." Substance Information - ECHA (European Chemicals Agency). Accessed February 18, 2019. <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.030.234>.
- (12) Dick Homero Cuatecontzi, and Jorge Casca. "Los Gases Regulados Por La Convención Marco De Las Naciones Unidas Sobre El Cambio Climático." Instituto Nacional De Ecología. Accessed February 18, 2019. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/437/dick.html>.
- (13) Robinson, Elmer, and Robert C. Robbins. "Gaseous Atmospheric Pollutants from Urban and Natural Sources." *The Changing Global Environment*, January 1, 1968. Accessed February 18, 2019. doi:10.1007/978-94-010-1729-9_9.
- (14) "OMS | Guías De Calidad Del Aire - Actualización Mundial 2005." World Health Organization. July 09, 2013. Accessed February 20, 2019. https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_agg/es/.
- (15) "Acidification Impacts." United States Department of Agriculture. Accessed February 20, 2019. <https://webcam.srs.fs.fed.us/pollutants/acidification/index.shtml>.
- (16) Ambientalista. "Contaminación FOTOQUÍMICA - Causas, Efectos Y Como Prevenirla." Contaminación Ambiental. August 23, 2017. Accessed February 20, 2019. <https://contaminacionambiental.net/contaminacion-fotoquimica/>.
- (17) "Día Internacional De La Preservación De La Capa De Ozono, 16 De Septiembre." United Nations. Accessed February 21, 2019. <http://www.un.org/es/events/ozoneday/background.shtml>.
- (18) Jones, R. R. "Tanning with Ultraviolet A Sunbeds." *Bmj*301, no. 6758. doi:10.1136/bmj.301.6758.986.
- (19) "The Earth Science Enterprise Series: Ozono." *NASA Facts*, June 2001. Accessed February 21, 2019. doi:10.1037/e403922005-023.
- (20) "¿Qué Es El Cambio Climático Y Cómo Nos Afecta?" Ministerio Para La Transición Ecológica. Accessed February 21, 2019. <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/naciones-unidas/protocolo-kioto.aspx>.
- (21) "Overview of Greenhouse Gases." EPA. October 31, 2018. Accessed February 21, 2019. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- (22) "Greenhouse Gases." Climate Atlas of Canada. Accessed February 21, 2019. <https://climateatlas.ca/greenhouse-gases>.
- (23) "Histórico De La Calidad Del Aire En España." Ministerio Para La Transición Ecológica. Accessed February 18, 2019. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/datos/Historico_calidad_aire.aspx.

- (24) "DECRET 226/2006, De 23 De Maig, Pel Qual Es Declaren Zones De Protecció Especial De L'ambient Atmosfèric Diversos Municipis De Les Comarques Del Barcelonès, El Vallès Oriental, El Vallès Occidental I El Baix Llobregat per Al Contaminant Diòxid De Nitrogen I per a Les Partícules." Portal Jurídic De Catalunya. Accessed February 22, 2019. https://portaljuridic.gencat.cat/ca/pjur_ocults/pjur_resultats_fitxa/?action=fitxa&docum entId=423761&language=ca_ES&textWords=Decret+226%2F2006&mode=single
- (25) "El Borrador Del BREF Sobre Incineración De Residuos Recoge Límites De Emisión Más Estrictos." Residuos Profesional. June 12, 2017. Accessed February 22, 2019. <https://www.residuosprofesional.com/borrador-bref-incineracion-residuos/>.
- (26) "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration." The European IPPC Bureau. Accessed February 25, 2019. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>.
- (27) "Les Oxydes D'azote (NO_x): Définition, Sources D'émission Et Impacts." ADEME. Accessed February 26, 2019. <https://www.ademe.fr/entreprises-monde-agricole/reduire-impacts/reduire-emissions-polluants/dossier/oxydes-dazote-nox/definition-sources-demission-impacts>.
- (28) "Thermal NO_x Formation." ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide. Accessed February 26, 2019. <http://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/th/node212.htm>.
- (29) Hanson, Ronald K., and Siamak Salimian. "Survey of Rate Constants in the N/H/O System." *Combustion Chemistry*, 1984, 361-421. Accessed February 26, 2019. doi:10.1007/978-1-4684-0186-8_6.
- (30) Fenimore, C.P. "Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames." *Symposium (International) on Combustion* 13, no. 1 (1971): 373-80. Accessed February 26, 2019. doi:10.1016/s0082-0784(71)80040-1.
- (31) "The Formation of NO_x." Allied Environmental Technologies Inc. Accessed February 26, 2019. https://www.alentecinc.com/papers/NOx/The_formation_of_NOx_files/The_formation_of_NOx.htm.
- (32) "SNCR Process." MARTIN GmbH Für Umwelt- Und Energietechnik. Accessed March 06, 2019. <https://www.martingmbh.de/en/snrcr-process.html>.
- (33) "What Is Urea? - Definition from Corrosionpedia." Corrosionpedia. Accessed March 12, 2019. <https://www.corrosionpedia.com/definition/2796/urea>.
- (34) "Nitrogen Prices, Rates Cuts, and 2018 Fertilizer Costs • Farmdoc Daily." FarmDoc Daily. April 18, 2018. Accessed March 21, 2019. <https://farmdocdaily.illinois.edu/2018/04/nitrogen-prices-rates-cuts-and-2018-fertilizer-cost.html>.

- (35) "Ammonia - Density at Varying Temperature and Pressure." Engineering ToolBox. Accessed March 26, 2019. https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-density-temperature-pressure-d_2006.html.
- (36) "Chemical Compatibilities." Cole-Parmer. Accessed March 24, 2019. <https://www.coleparmer.com/Chemical-Resistance>.
- (37) "Stainless Grades." Penn Stainless Products, Inc. Accessed March 24, 2019. <http://www.pennstainless.com/stainless-grades/300-series-stainless-steel/316l-stainless-steel/>.
- (38) "Aqua Ammonia Info Manual." Airgas. Accessed March 24, 2019. http://airgasspecialtyproducts.com/wp-content/uploads/2016/02/Appendix_D_-_Delivery_and_Storage_Information.pdf.
- (39) Cheng, Xingxing, and Xiaotao T. Bi. "A Review of Recent Advances in Selective Catalytic NO_x Reduction Reactor Technologies." *Particuology*16 (2014): 1-18. Accessed March 29, 2019. doi:10.1016/j.partic.2014.01.006.
- (40) Groppi, Gianpiero, Pio Forzatti, Isabella Nova, Enrico Tronconi, Luca Lietti, and Alessandra Beretta. "Monolithic Catalysts for NO_x Removal from Stationary Sources." *Structured Catalysts and Reactors Chemical Industries*, 2005, 171-214. Accessed March 29, 2019. doi:10.1201/9781420028003.ch6.
- (41) Koebel, M., and M. Elsener. "Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNO_x-catalysts: Experimental Determination of Kinetic and Thermodynamic Parameters." *Chemical Engineering Science*53, no. 4 (1998): 657-69. Accessed April 1, 2019. doi:10.1016/s0009-2509(97)00342-4.
- (42) Koebel, M., and M. Elsener. "Selective Catalytic Reduction of NO over Commercial DeNO_xCatalysts: Comparison of the Measured and Calculated Performance." *Industrial & Engineering Chemistry Research*37, no. 2 (1998): 327-35. Accessed April 2, 2019. doi:10.1021/ie970569h.
- (43) Silverio, Yunior Andrés Castillo. "Dimensionamiento De Intercambiadores De Calor Tubulares." Monografias.com. Accessed April 26, 2019. <https://www.monografias.com/docs113/dimensionamiento-intercambiadores-calor-tubulares/dimensionamiento-intercambiadores-calor-tubulares.shtml>.