

RIDUZIONE DEGLI OSSIDI DI AZOTO, NO_x, NEI FUMI

I processi più utilizzati per ridurre la concentrazione di NO_x nei fumi sono:

- Selective Non-Catalytic Reduction, **SNCR**
- Selective Catalytic Reduction, **SCR**

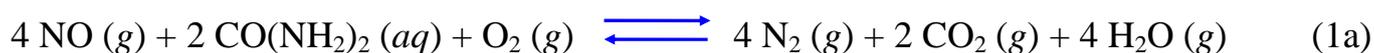
Concentrazione Massima Ammissibile, CMA, all'emissione da impianti di termoutilizzazione (rifiuto tal quale o pretrattato), fissati nel **DM 503/97**, sia quelli indicati nella **Direttiva 2000/76/CE** (prefigura valori uguali per tutti gli impianti di trattamento termico dei rifiuti, siano essi urbani o pericolosi).

Parametro	Unità di misura (valori medi giornalieri, gas secco @ 11% O ₂)	DM 503/97	Direttiva 2000/76/CE
HCl	mg Nm ⁻³	20	10
NO _x	mg Nm ⁻³	200	200
NH ₃		–	–
NH ₄ Cl		–	–

SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION (SNCR)**Riduzione selettiva non catalizzata**

Gli ossidi di azoto vengono **ridotti** ad **azoto elementare**, N_2 , mediante introduzione di **urea** o **ammoniaca** nella **camera di combustione**.

□ **urea**, $CO(NH_2)_2$,



Poiché la reazione di **decomposizione** dell'urea in NH_3



richiede **$T > 300^\circ C$** , la T dei fumi deve essere superiore.

□ **ammoniaca**, NH_3 ,



Eq. (1b) (**rapporto $NH_3/NO = 1/1$**): predomina **$870^\circ C < T < 1200^\circ C$** ;

Eq. (1c) (**rapporto $NH_3/NO = 2/1$**): contributo **aumenta all'aumentare di T**.

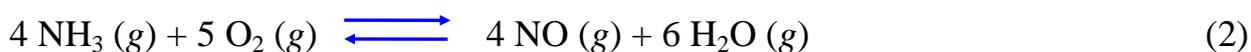
La soluzione di **NH_3** viene **iniettata** nei fumi in camera di combustione mediante un ugello polverizzatore.

Consumo di reagente:

1 kg di urea (PM 60) al 100% equivale a 0,567 kg di NH_3 (PM 17).

Temperatura di reazione: parametro critico

- Efficienza ottimale: finestra tra **920°** e **1070°C**.
- Con NH₃:
 - ☹ **T < 870°C**, velocità di reazione diminuisce fortemente (maggior eccesso di NH₃ nei fumi).
 - ☹ **T > 1200°C**, diventa competitiva la reazione



Rese: variano **dal 35% al 60%**, in funzione di

- NO_x nell'emissione (**aumentano** all'**aumentare** [NH₃] immessa nei fumi).
- Tipo di impianto.
- Capacità gestionale
 - ☹ ottimizzazione del processo di miscelamento;
 - ☹ manipolazione dei reagenti in soluzione acquosa;
 - ☹ tempi di residenza adeguati;
 - ☹ riduzione degli urti tra getto e pareti.

Valori assoluti alle emissioni:

- Entro **50 – 130** mg Nm⁻³ (**35 – 75%** del limite di legge).

Ammoniaca nei fumi emessi dal camino:

- Per **non emettere** NH₃, in atmosfera, il reagente deve essere dosato in quantità opportunamente **inferiori allo stechiometrico**; l'obiettivo è ridurre, non azzerare, la [NH₃] in emissione.
- **NH₃ alimentata** dipende dall'abbattimento di NO_x che si vuole ottenere; le rese non seguono una pura logica stechiometrica.
- Se le reazioni avvengono in modo **incompleto**, oltre a non raggiungere il previsto abbattimento di NO_x, si verificano **fughe di ammoniaca**.
- Di norma, è NH₃ in **eccesso** rispetto alla reazione di riduzione degli NO_x.

Sistema di controllo:

- **Misura in continuo** della concentrazione di NO_x, con **calcolo** in tempo reale della quantità di NH₃ da iniettare.

SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR)**Riduzione catalitica selettiva**

Gli ossidi di azoto vengono ridotti ad azoto elementare, N₂, per reazione con

□ **Ammoniaca**, NH₃, in presenza di un **catalizzatore**.

**Altri possibili schemi di reazione**

- Reazioni **esotermiche**: mediamente, la T di fumi contenenti 1000 ppm di NO_x **aumenta** di 10 – 11°C durante il processo di conversione.
- Per contro, l'**evaporazione** di H₂O **raffredda** i fumi di 30 – 70°C.

Catalizzatore (ossidi di tungsteno, vanadio, platino)

- Viene inserito a **valle degli altri trattamenti dei fumi**, per ridurre le sorgenti di avvelenamento o di ricoprimento e preservare l'efficienza del catalizzatore.
- Il **supporto** del catalizzatore è generalmente costituito da materiali sintetici in forma di piastre sovrapposte o a nido d'ape.



- Il catalizzatore permette di condurre la reazione di riduzione a **T più basse** rispetto a SNCR, con un **aumento delle rese** di abbattimento.

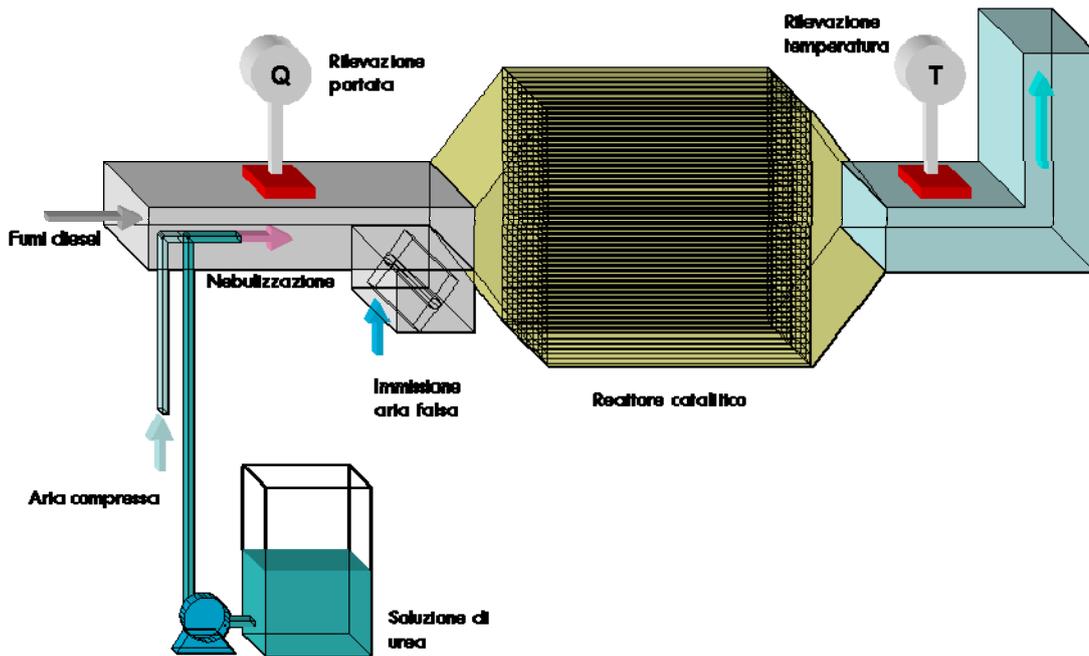
Rese: variano **dal 90% al 97%**.

Valori assoluti alle emissioni:

- Minori di **10** mg Nm⁻³ (**5%** del limite di legge).

Impianto





Progettazione del reattore SCR

- **Parametri di progettazione** più importanti rispetto al **catalizzatore**
 - ☹ catalizzatore in relazione all'abbattimento di NO_x che si vuole ottenere;
 - ☹ valutazione dell'eccesso di catalizzatore necessario per ottenere cicli operativi sufficientemente lunghi;
 - ☹ dimensioni delle celle del catalizzatore in relazione alla perdita di carico e all'efficienza del catalizzatore.
- **Localizzazione nella linea di abbattimento dei fumi**
 - ☹ Il catalizzatore richiesto **diminuisce** all'**umentare** della T (limite: T oltre la quale non si ha più adsorbimento di NH_3 sul catalizzatore).
 - ☹ **Decisione critica:**
 - ☆ scegliere una T già "**disponibile**" lungo la linea fumi;
 - ☆ introdurre delle **modifiche** nella sezione di recupero del calore.

- **Orientazione del catalizzatore rispetto al flusso**
 - ☹ **Verticale** rispetto al flusso, disposizione più comune: richiede spazio minore; è la soluzione preferita in **presenza di PM** (minor deposizione e distribuzione lungo il catalizzatore).
 - ☹ **Orizzontale** rispetto al flusso: in **assenza**, o ridotta presenza, di PM.
- **Caratteristiche fluidodinamiche dei fumi** che entrano nel reattore SCR.
 - 😊 Per ottenere **condizioni ottimali** (massima percentuale di conversione e minimo eccesso di ammoniaca)
 - ☆ **miscelamento omogeneo** tra NO_x e NH_3 ;
 - ☆ **distribuzione omogenea** dei fumi all'interno del reattore.

Processo

- Tempi di contatto fumi – catalizzatore: millesimi di secondo.
- Se **T** in ingresso **troppo elevata**: fumi raffreddati per immissione di 'aria falsa' a monte del reattore catalitico.
- È spesso necessario un **post-riscaldamento** dei fumi per riportarli alla T ottimale di esercizio.
- **Tecnologia più idonea** in funzione della **T di processo**.
 - 😊 Sono state sviluppate **tre principali tecnologie SCR**.
 - ☆ *SCR a bassa temperatura*
 - ☆ *SCR a media temperatura*
 - ☆ *SCR ad alta temperatura*

☆ **SCR a bassa temperatura (tra 180 e 250°C)**

- I catalizzatori hanno **elevata area superficiale** e, quindi, **elevata attività**.
- **Vantaggi**
 - ☺ Perdite di carico ridotte.
 - ☺ Notevoli **riduzioni nei costi di investimento**: i reattori possono essere installati alla fine di una linea di trattamento dei fumi che, generalmente, è una zona a bassa T.
- **Svantaggi**
 - ☹ Non può essere utilizzata in tutte le situazioni: i catalizzatori sono **molto sensibili** al **PM** e alla precipitazione di $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$.
 - ☹ A temperature inferiori, la resa diminuisce notevolmente.
- **Utilizzo prevalente**

Raffinerie. Impianti di verniciatura a fuoco.

☆ **SCR a media temperatura (tra 250 e 400°C).**

– Catalizzatori realizzati fondamentalmente con **tre caratteristiche strutturali**:

- ☹ a nido d'ape;
- ☹ dischi metallici;
- ☹ lamiere ondulate.

Possono essere utilizzati in modo **intercambiabile**.

Differenze fondamentali: spessore delle pareti e processo produttivo.

– **Vantaggi**

- ☺ Possono **resistere** a elevati carichi di polveri e di zolfo.
- ☺ Con **catalizzatori contenenti vanadio** si può **minimizzare $SO_2 \rightarrow SO_3$** e, quindi, ridurre o evitare la precipitazione di solfato acido di ammonio. Hanno attività ridotta e sono necessari maggiori volumi di catalizzatore.

– **Svantaggi**

- ☹ Intervallo di **T ottimale** non sempre accessibile nella linea di trattamento dei fumi.
- ☹ Per ottenere la T ottimale, è necessario **introdurre modifiche strutturali** nel sistema di recupero del calore, con notevole **aumento** dei costi di installazione.
- ☹ **Aumento delle perdite di carico**, con possibile necessità di installazione di un ventilatore per il tiraggio forzato dei fumi.
- ☹ Possibilità di raggiungere periodicamente **$T > 400^\circ C$** , alle quali si ha **sinterizzazione** del catalizzatore, con riduzione di attività.
- ☹ A **T inferiori**, se la distribuzione dell'ammoniaca non è omogenea, si hanno **sovrariscaldamenti locali** e si può avere sinterizzazione.

☆ **SCR ad alta temperatura (tra 340 e 600°C)**

- **Catalizzatori** prevalentemente a base **zeolitica**. La reazione avviene all'**interno** del catalizzatore e non sulla superficie come per i catalizzatori metallici.
- **Vantaggi**
 - ☺ Utilizzo in processi nei quali non si opera un recupero di calore.
 - ☺ Utilizzo con carichi di zolfo elevati.
 - ☺ Eliminazione della possibilità di avvelenamento del catalizzatore.
 - ☺ Riduzione della conversione di SO_2 a SO_3 .

Il processo SCR **non elimina la presenza di NH_3** nelle emissioni (anche se ne riduce la concentrazione) e, di conseguenza, rimane il problema connesso all'eventuale formazione di **cloruro d'ammonio**.

Processo SNCR	Processo SCR
Vantaggi	
Costi di investimento minori	Rese di abbattimento degli NO _x più elevate (90 – 97% vs 35 – 60%)
Utilizzo in presenza di polveri e di elevate concentrazioni di zolfo	Minor eccesso di NH₃ nelle emissioni (< 10 mg/Nm ³ vs 15 – 35 mg/Nm ³)
<p>Utilizzo combinato con altre tecnologie.</p> <p>Esempio: primo stadio SNCR per abbattimento [NO_x] a valori utili per avere un secondo stadio SCR di ridotte dimensioni, con notevoli vantaggi economici e di [NH₃] all'emissione.</p>	
Svantaggi	
	Maggiore complessità tecnologica e gestionale
	Maggiori perdite di carico: può essere necessaria l'installazione di un ventilatore per il tiraggio forzato dei fumi
	Precipitati di (NH₄)HSO₄ possono disattivare il letto di catalizzatore
	Maggior spazio necessario per installazione; lateralmente al reattore, spazio, per la rimozione e la sostituzione del catalizzatore.