

16. Il controllo degli ossidi di azoto da sorgenti fisse

INDICE

1.	INTRODUZIONE	pag.1
2.	PROCESSO TERMICO NON CATALITICO (SNCR)	pag.1
3.	PROCESSO CATALITICO(SCR)	pag.6
	Bibliografia	pag.10

1. Introduzione

La tecnologia corrente di controllo delle emissioni di NO_x si avvale normalmente di 2 tipologie di intervento:

- l'organizzazione della combustione stessa per ridurre alla sorgente la formazione e l'emissione degli inquinanti;
- il trattamento dei gas di combustione per trasformare gli ossidi di azoto in azoto molecolare innocuo.

Base del primo tipo di interventi sono gli aspetti termodinamici e cinetici caratteristici del processo del processo(vedi "2-LE EMISSIONI DI INQUINANTI DA LLA COMBUSTIONE FISSA").

Operando su fattori quali il rapporto aria-combustibile, la temperatura dell'aria di combustione, l'estensione della zona combustione- raffreddamento dei fumi e la configurazione bruciatori-camera di combustione si perviene a schemi di processo noti come sistemi *a ricircolo del gas di combustione*(FGR, *flue gas recirculation*) e *combustione a più stadi*, compresi i bruciatori a bassi NO_x (LNB, *low NOx burners*), in grado di sviluppare significative riduzioni delle emissioni (50-70%) rispetto a schemi di combustione convenzionali.

Il trattamento del gas di combustione avviene di norma attraverso 2 processi:

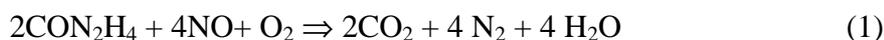
- *processo ad alta temperatura o termico non catalitico* (SNCR, dall'acronimo inglese "selective non catalytic reduction");
- *processo a bassa temperatura catalitico* (SCR da "selective catalytic reduction").

Entrambi i processi richiedono per lo sviluppo della reazione l'utilizzo di una sostanza riducente, tipicamente ammoniacale ed urea.

2. Processo termico non catalitico (SNCR)

Il processo ha luogo ad alta temperatura (950-1100 °C) allorché è disponibile una sufficiente energia di attivazione della reazione. Ciò comporta l'immissione del riducente (ammoniacale o urea) nella camera di combustione o immediatamente a valle di essa. L'ammoniacale viene alimentata in soluzione acquosa mentre per l'urea, oltre che in soluzione acquosa, c'è qualche esperienza anche di alimentazione in scaglie.

Le reazioni base del processo con urea e ammoniacale sono le seguenti:



Parametro critico per lo sviluppo della (1), (2) e (3) è la temperatura: per valori superiori a 1100°C possono assumere uno sviluppo rilevante la (4) e la (5) con conseguente calo dell'efficienza del processo, mentre temperature inferiori a 950° C oltre a ridurre l'efficienza del processo determinano il rilascio di elevate quantità di ammoniacale non reagita nei gas di combustione (*"slip" dell'ammoniacale*), come si osserva in Fig.1 dove si riportano gli andamenti della riduzione di NO_x e del contestuale slip di ammoniacale in funzione della temperatura.

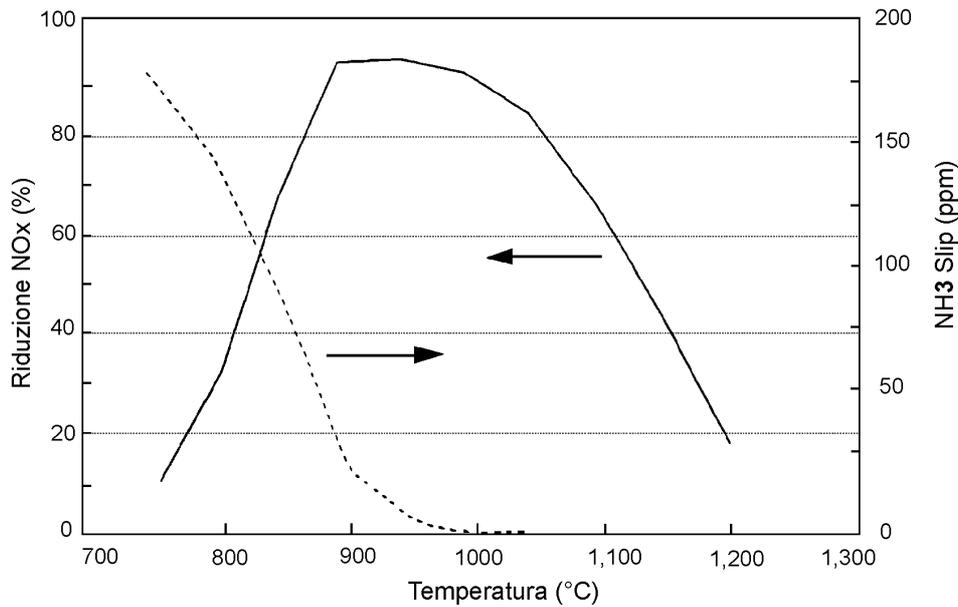


Fig. 1 - Effetto della temperatura sul processo SNCR stimato con un modello cinetico (NSR = 2; NO_x in ingresso = 200 ppm).

Prima ancora di compromettere il rispetto di eventuali limiti alle emissioni (5-10 mg m⁻³) l'eccesso di ammoniaca può reagire con i gas acidi dell'emissione, tipicamente ossidi di zolfo e acido cloridrico, nel caso di inceneritori, per formare solfato e cloruro d'ammonio in grado di creare seri problemi di incrostazione lungo le linee di trattamento dei fumi.

Oltre alla temperatura sono coinvolti nell'efficienza del processo il rapporto in massa tra i reagenti, il loro grado di miscelazione e il tempo di permanenza della miscela alle condizioni ottimali della reazione.

Per valutare il ruolo del quantitativo di reagente nell'efficienza del processo viene utilizzato di norma il rapporto stechiometrico normalizzato (NSR) così definito:

$$NSR = \frac{\text{(moli di reagente utilizzato) / (moli di NO}_x \text{ in ingresso)}}{\text{(rapporto stechiometrico NH}_3 \text{ / NO}_x \text{ o urea / NO}_x \text{)}} \quad (6)$$

Dalle reazioni (1) e (2) si ricava che il rapporto stechiometrico per l'ammoniaca e l'urea è rispettivamente 0,5 e 1. Nelle Figure 2 e 3 si riportano rispettivamente le relazioni osservate tra efficienza del processo ed NSR e tra concentrazioni di NO_x in uscita e slip di ammoniaca per una serie di impianti di termodistruzione di rifiuti (Sun W.H. *et al.*, 1995).

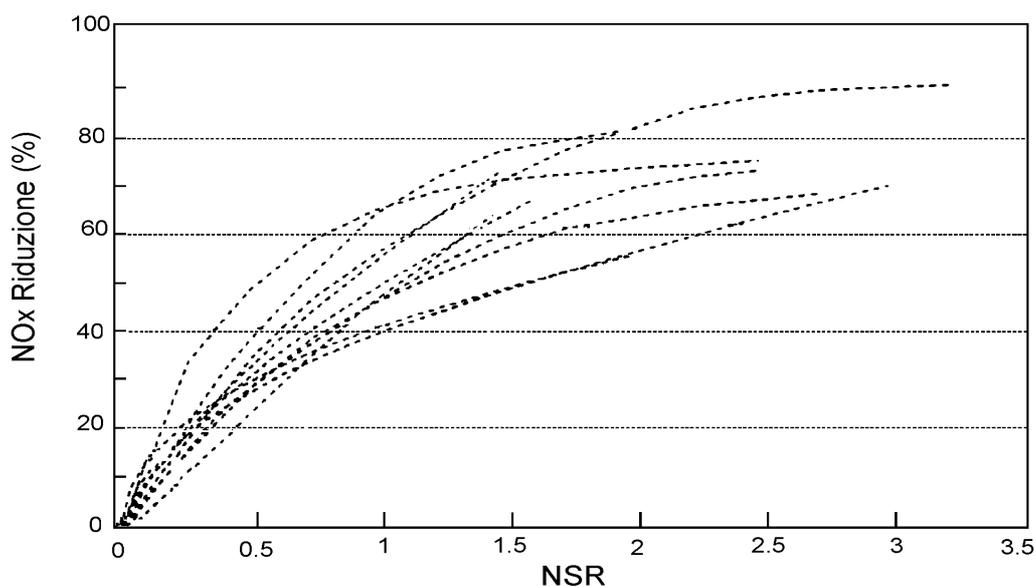


Fig. 2 - Effetto del NSR sull'efficienza del sistema SNCR per diversi inceneritori di RSU.

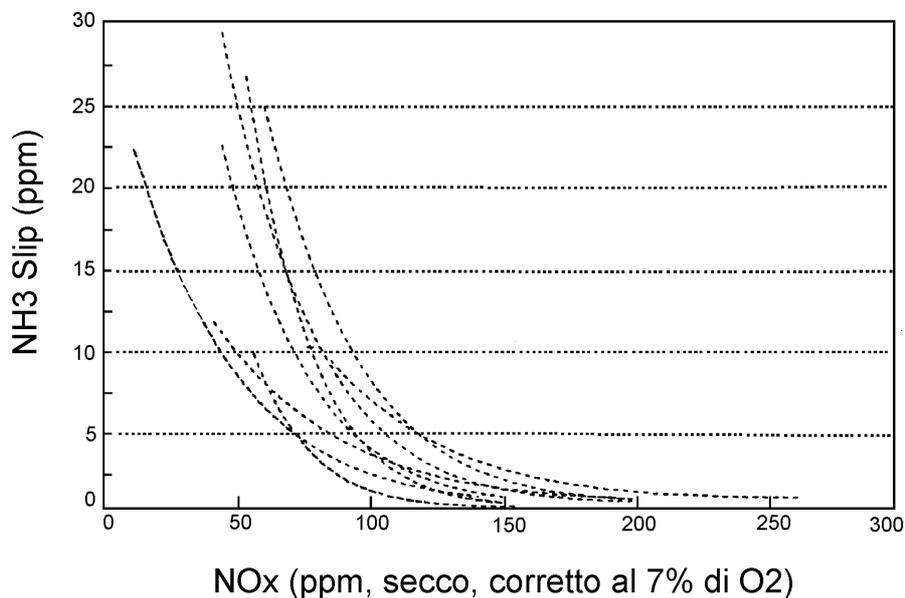


Fig. 3 - Emissioni residue di NOx in funzione dello "slip" di ammoniaca per diversi inceneritori di RSU.

Per quanto riguarda le combustioni in generatori di vapore che impiegano combustibili convenzionali, la Fig.4 ne riassume i risultati in termini di abbattimento di NO_x, in funzione del rapporto stechiometrico N/NO (Wark K. *et al.*,1998).

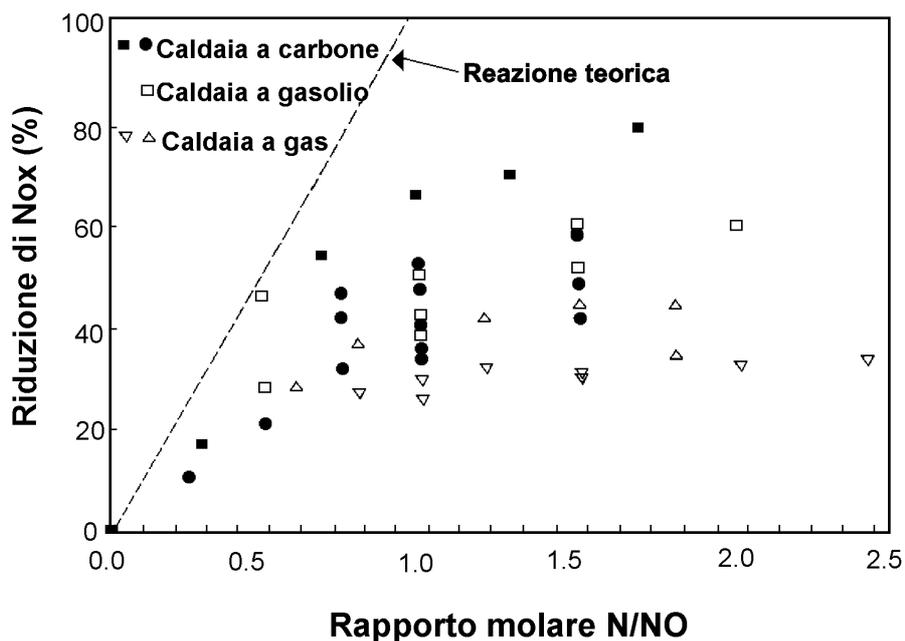


Fig. 4 - Efficienze osservate in caldaie del sistema SNCR.

Come si può osservare al di sopra di determinati valori del rapporto stechiometrico l'efficienza del processo non aumenta per il ruolo limitante della miscelazione del reagente e del tempo di permanenza alla temperatura ottimale.

Il ruolo del tempo di permanenza delle miscele reagenti sull'efficienza del processo e sullo slip dell'ammoniaca, valutati con un modello cinetico, è riportato rispettivamente nelle Figure 5 e 6 (Sun W.H. *et al.*,1995).

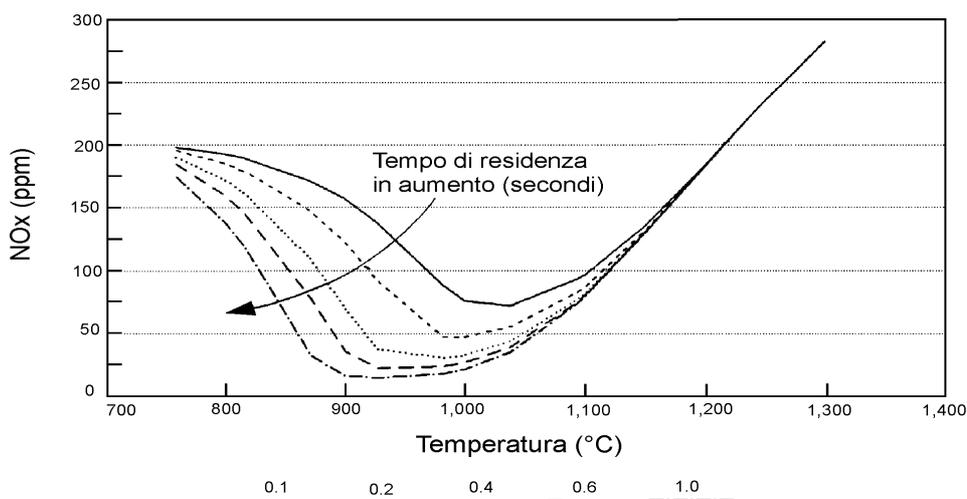


Fig. 5 - Effetto del tempo di residenza (secondi) sull'efficienza del sistema SNCR.

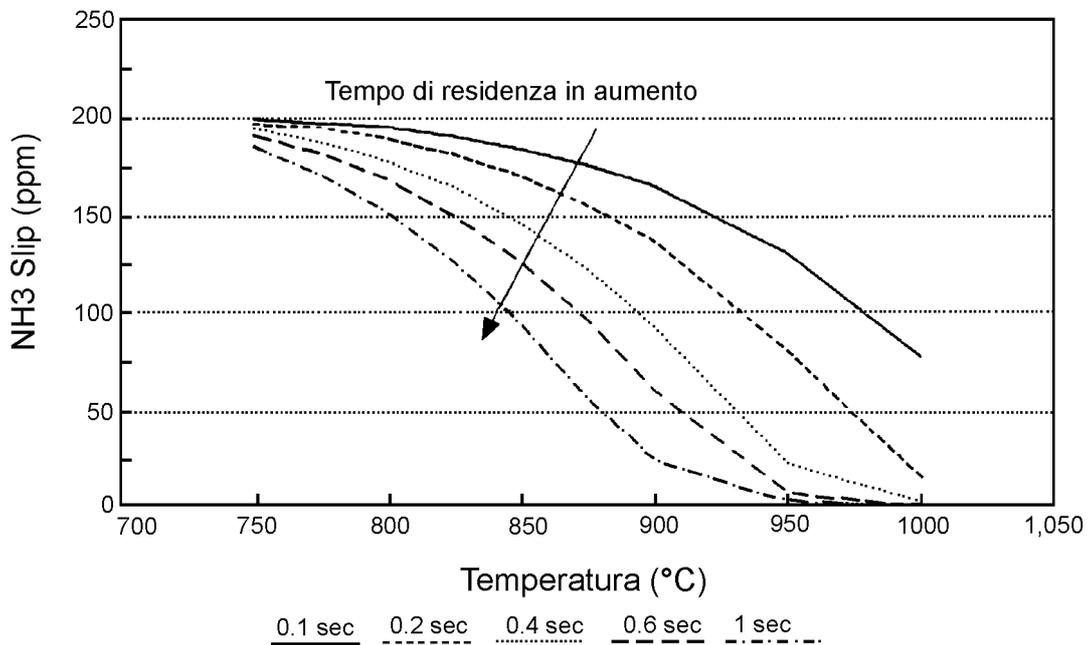


Fig. 6 - Effetto del tempo di residenza sullo “slip” di ammoniaca.

A tal proposito va notato che di norma i profili di temperatura che si osservano nella zona di post-combustione di caldaie convenzionali sono meno favorevoli a quelli caratteristici di inceneritori, dove i tempi in cui la temperatura varia da 900° a 1100°C sono significativamente più lunghi e quindi più favorevoli al processo di riduzione (Fig.7).

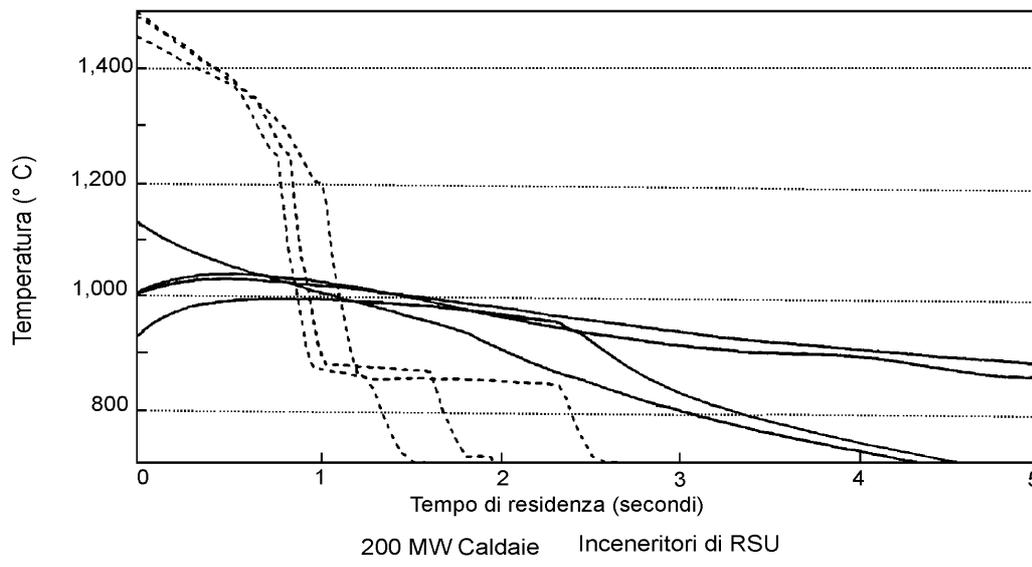


Fig. 7 - Confronto temperatura – tempi di residenza in caldaie.

Di norma per ottimizzare le prestazioni del processo, è necessario alimentare il reagente attraverso più ugelli opportunamente dimensionati e dislocati nella stretta finestra di temperatura idonea (Fig.1). Non è raro che la posizione e la portata degli ugelli venga modificata negli impianti dopo un periodo di funzionamento sperimentale, in cui si acquisiscano indicazioni specifiche, a riprova della difficoltà di prevedere in sede di progetto l'organizzazione ottimale del sistema. Ciò a causa degli innumerevoli parametri termodinamici, cinetici e fluidodinamici coinvolti e del ristretto campo delle condizioni operative ottimali.

3. Processo catalitico (SCR)

Il processo catalitico selettivo realizza la riduzione ad azoto molecolare degli NO_x , secondo la sequenza di reazioni già riportate, a temperature significativamente più basse di quelle caratteristiche della riduzione termica, grazie all'azione del catalizzatore che riduce l'energia di attivazione richiesta. A temperature eccessivamente elevate possono prevalere reazioni di ossidazioni che coinvolgono l'ammoniaca :



Cuore del sistema è il convertitore catalitico (Fig.8), costituito di norma da una massa ceramica su base di biossido di titanio a cui sono aggiunti componenti attivi quali ossidi di vanadio tungsteno o molibdeno. La struttura, tendente a sviluppare l'elevata superficie specifica, fondamentale per l'efficienza del sistema, può essere tipicamente a piatti e a nido d'ape (Fig.9) (Spitznagel al. 1994)

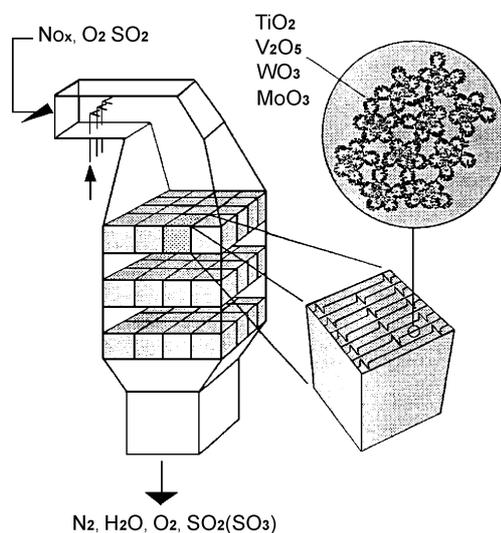


Fig. 8 - Struttura di un sistema catalitico per la riduzione degli NO_x .

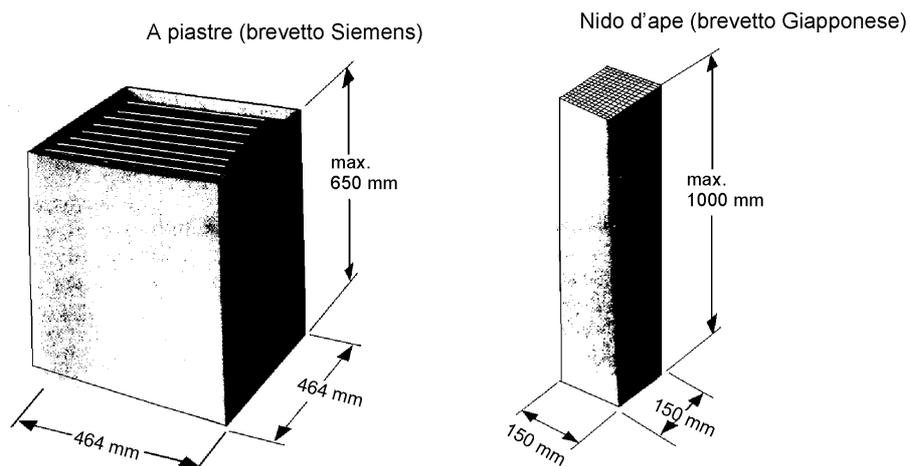


Fig. 9 - Elementi di un sistema SCR.

La configurazione a piastre, con superficie specifica di $280\text{-}380\text{ m}^2/\text{m}^3$ si presta meglio ad impieghi in posizioni cosiddette "high dust" (Fig.10) (Spitznagel al. 1994) vale adire a monte dei sistemi di depolverazione e subito a valle della caldaia, in punti dove il flusso gassoso abbia raggiunto la temperatura ottimale attorno a 350°C (Fig. 11) (Baumbach, 1996).

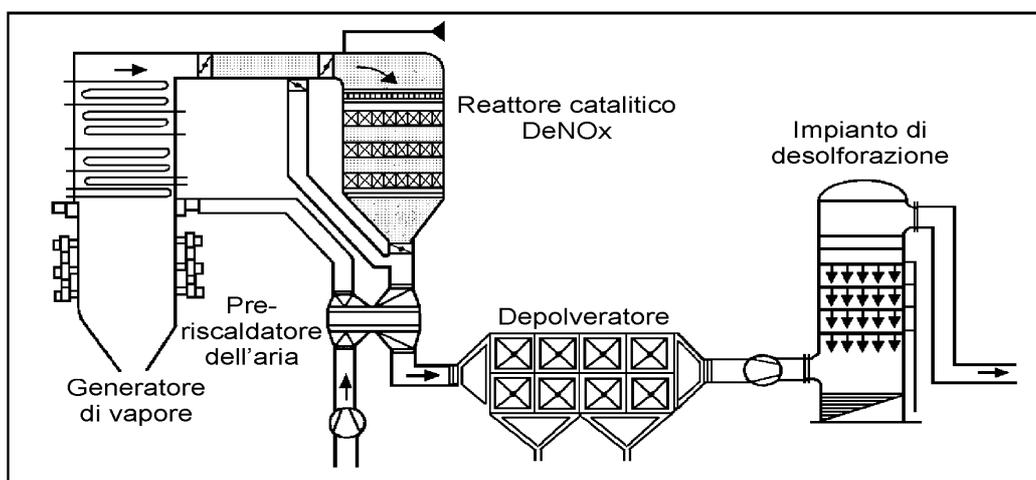
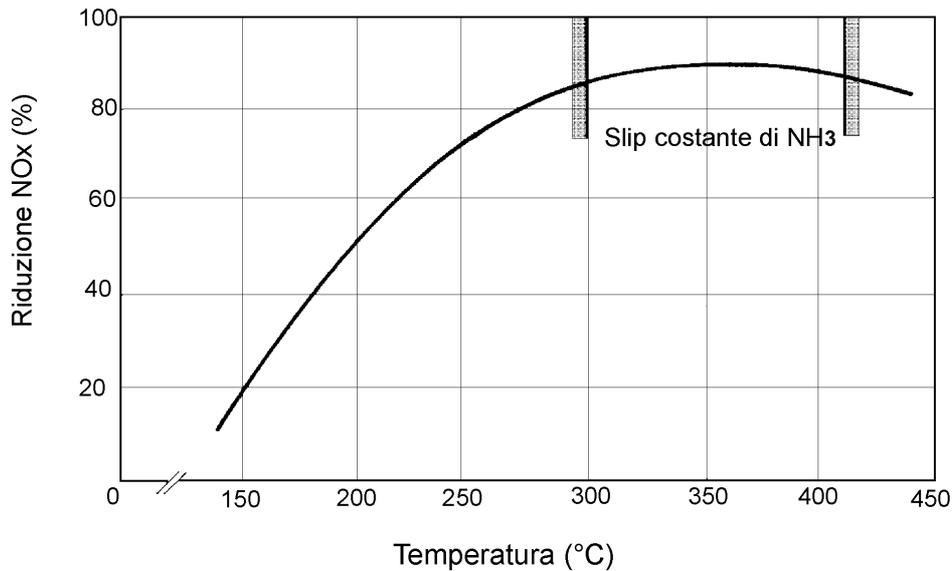


Fig 10 - Sistema SCR inserito in posizione "high-dust".



La struttura a nido d'ape, che essendo più fitta presenta più rischi di intasamento (superficie specifica dell'ordine di $650-900 \text{ m}^2/\text{m}^3$), si presta per applicazioni in "low dust", in posizioni a valle dei trattamenti di depolverazione dove, se da una parte si attenuano i rischi suddetti, dall'altra può essere necessario riscaldare di nuovo il gas alla temperatura d'innescio del processo catalitico, con aggravio dei costi di gestione (Fig.12).

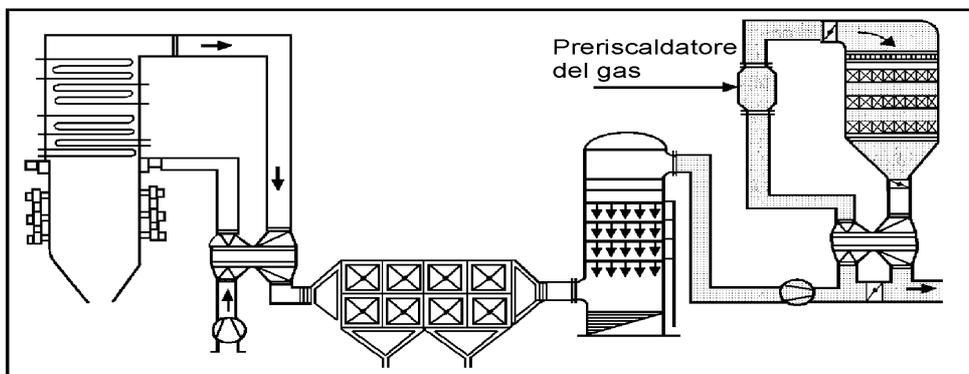
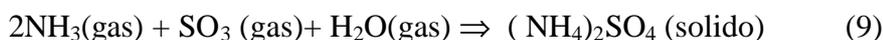


Fig. 12 - Sistema SCR inserito in posizione "low-dust".

Il grado di efficienza del catalizzatore, regolato in prevalenza dai rischi di incrostazioni e depositi soprattutto se in posizione "high dust", e lo "slip" dell'ammoniaca sono i due parametri critici per il controllo del processo, che si avvale di norma di misure in continuo per il controllo del sistema in "feedback". Fughe eccessive di ammoniaca non reagita possono determinare la formazione di solfato d'ammonio che, depositandosi in particelle solide submicroniche sul catalizzatore, ne può occludere i pori:



Il sistema consente efficienze di abbattimento dell'ordine del 60-90%, con investimenti però sensibilmente più elevati del sistema SNCR, dovuti al costo del catalizzatore: Parametri di base per il dimensionamento del sistema sono le perdite di carico e la velocità spaziale del flusso che attraversa le unità catalitiche. Si definisce velocità spaziale il rapporto tra la portata volumetrica del gas e il volume del catalizzatore. Si apprezzano di norma perdite di carico di 5-7 mbar con i valori più bassi relativi al sistema a piatti. Le velocità spaziali per la gran parte dei materiali impiegati sono comprese tra 2000 e 7000 h⁻¹. Valori più elevati della velocità spaziale riducono a parità di portata il volume del catalizzatore necessario, elemento dominante nella valutazione di costo del sistema.

3. Valutazioni comparative dei sistemi

Il sistema SNCR, più semplice sia dal punto di vista impiantistico che gestionale, comporta anche costi operativi e d'investimento piuttosto bassi. La semplicità impiantistica ne consente di frequente l'installazione in impianti esistenti. Nel caso degli inceneritori di rifiuti solidi urbani, ad esempio, l'adeguamento richiesto dalla nuova normativa (DM, 1997) anche per impianti esistenti, impone di fatto l'utilizzo di questa tecnologia per il rispetto del limite degli ossidi di azoto. Per contro il sistema SNCR consente molto difficilmente efficienze superiori al 70%, se non forzando il processo con elevati dosaggi di ammoniaca ma con rischi di altrettanto elevati fenomeni di "slip".

Il sistema SCR, difficoltoso da inserire in impianti esistenti per l'elevata necessità di spazio, è impiantisticamente più complicato, con costi operativi e d'investimento certamente più onerosi, in funzione soprattutto della vita del catalizzatore. Sono garantite per contro elevate efficienze e stabilità del processo anche a carichi variabili. Negli inceneritori, che di norma utilizzano il sistema in posizione "tail end", l'SCR rappresenta un valido presidio per l'abbattimento finale delle diossine ed altri microinquinanti organici residui.

Nella Fig. 13 si riportano in confronto le prestazioni dei sistemi di controllo degli NO_x ed i costi relativi (US-EPA, 1994).

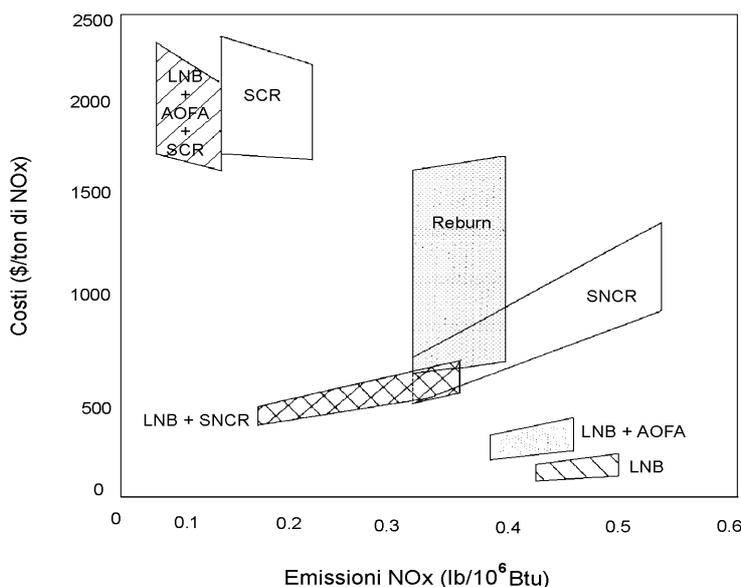


Fig.13 - Prestazioni in confronto dei sistemi di riduzione degli NO_x in un generatore di vapore a carbone (300 MW, fattore di emissione NO_x = 0,7 lb/10⁶ Btu). AOFA (advanced overfire air); LNB (Low NO_x burners).

BIBLIOGRAFIA

Baumbach G. (1996) *Air quality control*, Springer, Berlino

Spitznagel G.W., Huttenhofer H. e Beer J.K, (1994) *NO_x abatement by SCR* in Environmental catalysis (Armor J. N. Armor Editor) ACS Symposium Series

Sun H. W., Pickens R.D. e Stamatakis P. (1995) *The control of NO_x emissions from waste incinerators with SNCR process using urea* 14th International Incineration Conference , May 8-12, Bellevue, Washington (USA)

US-EPA (1994) *NO_x cost effectiveness for coal-fired tangential boilers* , Alternative Control techniques document - NO_x Emission from utility boilers EPA-453/R-94-023

Wark K., Warner C.F.e Davis W.T. (1998) *Air pollution its origin and control*, Addison-Wesley (III Ed.), p.461, Mento Park, USA