

Trattamento dei fumi emessi da impianti di termovalorizzazione dei rifiuti

Configurazione di processo e BAT per la rimozione degli ossidi di azoto

⇒ Pio Forzatti, Lidia Castoldi, Dipartimento Chimica, Materia e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano (✉ pio.forzatti@polimi.it)
⇒ Irma Cavallotti, ICA, Ingegneria Chimica Ambientale, Polo per l'Innovazione Tecnologica (✉ www.studioica.it)

Con riferimento all'individuazione delle migliori tecniche disponibili (Best Available Technologies, BAT) per la riduzione degli ossidi di azoto nel trattamento dei fumi emessi da sorgenti fisse, ed in particolare da impianti di termovalorizzazione dei rifiuti, vengono illustrate le configurazioni di processo e le linee guida per l'individuazione delle BAT.

Introduzione

Le nuove disposizioni legislative introdotte dal recepimento in Italia della direttiva IPPC e ai fini del rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA, D.Lgs. 59/05) rendono indispensabile l'individuazione delle migliori tecniche disponibili (Best Available Technologies, BAT) per la riduzione degli ossidi di azoto. Nel caso di termovalorizzatori di rifiuti e di grandi impianti di combustione (con potenza termica di combustione di oltre 50 MW), ai fini del rilascio dell'AIA è necessario che i Gestori degli impianti stessi, sia esistenti sia di nuova realizzazione, adottino le migliori tecniche disponibili per minimizzarne l'impatto ambientale. La tecnica scelta costituisce la base dei valori limite di emissione e consente il raggiungimento di prestazioni in genere decisamente inferiori agli attuali limiti di legge (vedi D.Lgs. 133/2005 e D.Lgs. 152/2006-Parte V). Nel caso specifico degli ossidi di azoto, la loro formazione durante il processo di combustione può essere limitata grazie all'impiego di misure primarie che, sebbene siano adottate estensivamente ed in modo prioritario, non sono sufficienti a garantire i limiti di emissione attualmente vigenti. E' quindi necessario ricorrere all'utilizzo di misure secondarie, tra cui le principali sono la riduzione selettiva catalitica (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) e la riduzione selettiva non catalitica (SNCR, *Selective Non Catalytic Reduction*). Per i termovalorizzatori di rifiuti, l'adozione della tecnica SNCR piuttosto che la tecnica SCR consente il raggiungimento di valori di prestazioni che sono rispettivamente 100 mg/Nm³ di NO_x e 70 mg/Nm³ di NO_x, contro un valore limite di legge pari a 200 mg/Nm³ di NO_x (rif. D.Lgs. 133/2005). Anche lo slip di ammoniacca ed i consumi energetici di processo, insieme ad altri parametri di efficienza, sono oggetto di particolare attenzione da parte dell'autorità competente in fase di rilascio di AIA.

Nel seguito verranno illustrate le più comuni configurazioni di reattori SCR per impianti di potenza e verranno affrontate le linee guida per l'individuazione delle BAT per la rimozione degli ossidi di azoto nel caso specifico degli inceneritori.

Configurazione di reattori SCR per impianti di potenza

A seconda del tipo di combustibile, delle condizioni del gas di caldaia, del tipo di boiler, della richiesta di rimozione degli NO_x, nuove applicazioni o retrofit, costi e fattibilità, il convertitore SCR può essere posizionato in diversi punti dell'impianto. Le configurazioni SCR attualmente offerte prevedono la localizzazione del reattore SCR:

- immediatamente dopo la caldaia (e l'economizzatore) (configurazione *high dust*, **HD**);
- dopo il precipitatore elettrostatico (EPS) e prima del preriscaldatore (APH) (configurazione *low dust*, **LD**);
- dopo l'unità di rimozione di SO₂ (desolforazione del gas di caldaia, FGD) (configurazione *tail end*, **TE**).

Le diverse configurazioni sono mostrate in **Figura 1**.

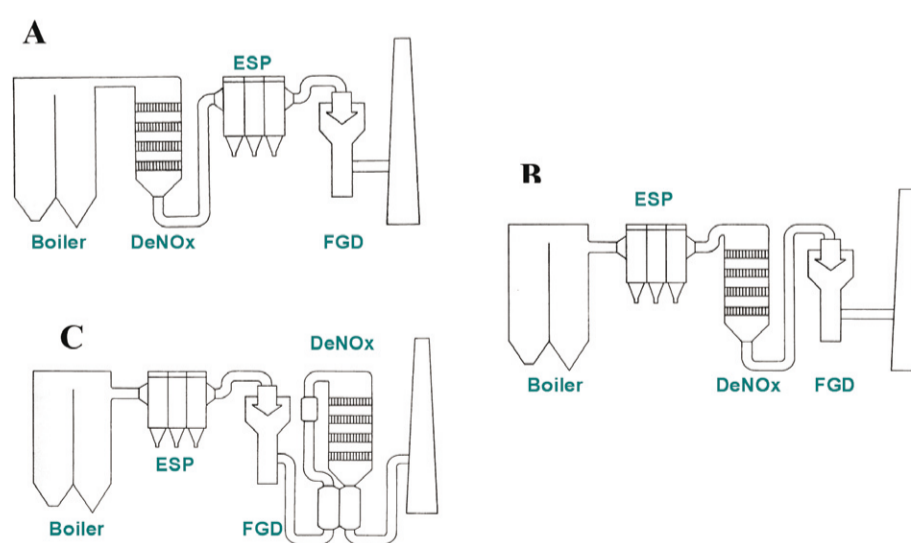


Figura 1 – Possibili configurazioni SCR: A) High Dust (HD); B) Low Dust (LD); C) Tail End (TE) ⁽¹⁾.

La configurazione HD è la più comune negli impianti a carbone poiché la temperatura del gas di caldaia tra l'economizzatore e l'APH (da circa 300 °C a 400 °C) è ottimale per l'attività del catalizzatore; la rimozione del particolato è generalmente condotta in EPS a freddo a circa 150 °C. Tale configurazione è consigliata per processare gas di caldaia con un elevato contenuto di polveri (fino a 20 g/Nm³) con il vantaggio di bassi investimenti e costi di esercizio. Per minimizzare i depositi di polveri e l'erosione del ca-

talizzatore, il flusso di gas è condotto verticalmente dall'alto verso il basso; raddrizzatori di flusso, abbattitori di particolato, tramogge per le polveri vengono incorporati nel sistema e i catalizzatori sono dotati di canali con grandi aperture (circa 6 mm) e spessori di parete (da 1.4 a 1.2 mm). Le emissioni di ammoniaca devono essere mantenute a livelli bassi (3 ppm), così come l'ossidazione di SO₂ deve essere bassa (0.5-1%) per minimizzare la formazione e il deposito di (NH₄)HSO₄ nell'APH e nelle polveri.

La *configurazione LD* è relativamente comune in Giappone, dove vengono utilizzati carboni importati a diverso contenuto di zolfo. Nel caso di carbone a basso contenuto di zolfo, la resistività della polvere a 150 °C è alta, cosicché l'efficienza di rimozione risulta bassa e richiede l'uso di ESP a freddo di grandi dimensioni. D'altro canto a 350 °C, temperatura di esercizio caratteristica degli ESP a caldo, la resistività è molto più bassa e l'efficienza di rimozione molto più elevata. La deposizione di (NH₄)HSO₄ nell'APH risulta più critica in questa configurazione e le emissioni di ammoniaca più stringenti (3-2 ppm). Nella *configurazione TE* il reattore SCR è posizionato dopo l'ESP e l'unità FGD. In questo caso viene utilizzato un catalizzatore monolitico con apertura dei canali piccola (3.5 mm) e piccolo spessore di parete (1 mm), elevata area superficiale geometrica ed alto contenuto di vanadio, considerando che l'ossidazione di SO₂ è di modesta entità. Inoltre, il gas proveniente dall'unità FGD è esente da polvere e da veleni per il catalizzatore; l'intasamento dell'APH e la contaminazione da ammoniaca delle ceneri e delle acque di scarico del FGD sono assenti. Tutto ciò comporta un minor volume di catalizzatore e una vita più lunga dello stesso. Confrontato con la configurazione HD, nel sistema TE il flusso di gas di caldaia trattato è maggiore a causa dell'aria in ingresso all'APH e alla vaporizzazione dell'acqua nell'unità FGD; uno scambiatore di calore gas-gas deve essere introdotto insieme ad un bruciatore per riscaldare nuovamente il gas da 90 °C a circa 300-350 °C. Di conseguenza, il risparmio dovuto al minor volume del convertitore catalitico è compensato dall'aumento dell'investimento e dei costi di esercizio. Il sistema SCR in configurazione TE viene tipicamente adottato nelle unità SCR di *retrofit*, dove le limitazioni di spazio non consentono altre configurazioni. Al fine di assicurare un'elevata efficienza di rimozione degli NO_x e basse emissioni di ammoniaca non reagita (slip di ammoniaca), è necessario che sulla sezione di ingresso al letto catalitico sia garantito un valore uniforme di concentrazione di NO_x, di rapporto molare NH₃/NO, di temperatura e di velocità. Distribuzioni non uniformi di NH₃/NO vengono minimizzate utilizzando griglie di distribuzione di NH₃ e attraverso la messa a punto durante l'avviamento dell'impianto. L'uniformità di velocità può essere realizzata utilizzando guide direzionali di flusso poste in corrispondenza a variazioni nella direzione di moto del gas e di uno strato distributore, denominato *dummy layer*, disposto prima degli strati catalitici.

Tutti questi problemi portano ad assegnare per la configurazione HD specifiche di 80-85% di efficienza di rimozione degli NO_x (con un rapporto molare NH₃/NO di 0.8-0.85) e 2-5 ppm di slip di ammoniaca. Efficienze di riduzione degli NO_x più alte (90-95%) vengono raggiunte nel sistema TE.

Processo SCR per applicazioni da turbine a gas (GTNO_x)

Un'importante applicazione del processo SCR è l'abbattimento delle emissioni di NO_x da turbine a gas ⁽¹⁾, grazie all'espansione che l'uso delle turbine a gas ha avuto negli ultimi anni e alle

possibilità future. Se viene utilizzato gas naturale, la formazione di NO_x nel combustore è principalmente dovuta alle alte temperature che è necessario raggiungere per ottenere una combustione stabile ed efficiente. Rispetto alle condizioni operative tipiche dei boiler industriali (O₂ = 2 % v/v, NO_x = 500-1000 ppm), nelle turbine a gas i catalizzatori SCR operano con più elevati tenori di ossigeno (ca. 15 % v/v) e minori concentrazioni di NO_x (ca. 25 - 42 ppm). Queste differenze possono essere ascritte al più alto livello di diluizione degli esausti e in molti casi all'uso di tecniche primarie per l'abbattimento degli NO_x, come per esempio i bruciatori *dry low-NO_x* (DLN) o l'iniezione di acqua/vapore.

Nelle turbine a gas, i gas esausti possono essere inviati direttamente al camino; alternativamente, l'entalpia residua dei gas può essere recuperata per riscaldare l'aria in ingresso al combustore o per produrre vapore, che viene utilizzato tal quale oppure per produrre energia elettrica nella turbina a vapore. Le configurazioni di sistema comunemente offerte per turbine a gas prevedono che il reattore SCR venga integrato nel recuperatore di calore/generatore di vapore (*Heat Recovery Steam Generator*, HRSG; SCR convenzionale), oppure disposto dopo lo scarico della turbina (*high-temperature SCR*) o dopo il recuperatore di calore/generatore di vapore (*low-temperature SCR*) ^(3,4).

Nel caso di applicazioni SCR convenzionali il reattore è integrato nel recuperatore (**Figura 2**) in una posizione dove la temperatura dei gas di scarico cade all'interno della "finestra di lavoro". A seconda del livello di attività del catalizzatore impiegato, gli strati catalitici sono collocati a valle del surriscaldatore o in corrispondenza dell'evaporatore. La configurazione SCR di alta temperatura, nella quale il reattore è localizzato direttamente sullo scarico della turbina, è utilizzata prevalentemente per turbine prive di HRSG (impianti di generazione a ciclo semplice). Nel caso dei sistemi SCR a bassa temperatura il reattore di denitrificazione è collocato a valle del HRSG e ciò evita di apportare modifiche al recuperatore per l'inserimento degli strati catalitici. Tale configurazione è quindi considerata nei casi di *retrofit* di impianti esistenti, poiché non richiede alcuna modifica del sistema di recupero del calore per l'introduzione del reattore catalitico.

Per le applicazioni in turbine a gas, generalmente si usano i tradizionali sistemi catalitici a base di vanadio, attivi in un intervallo di temperatura da 260 a 400 °C (310 a 400 °C per combustibili contenenti zolfo). Per le configurazioni di alta temperatura, vengono preferibilmente utilizzate zeoliti. In questo caso, la massima temperatura di lavoro corrisponde alla temperatura dell'esausto di una turbina operante a pieno carico; d'altro canto, anche se la turbina lavorasse a carico parziale, i gas esausti raggiungerebbero temperature più elevate. In questi casi, è necessaria l'iniezione di aria per raffreddare parzialmente gli esausti ed evitare così che le prestazioni catalitiche peggiorino a causa della disattivazione termica del catalizzatore. Nelle tipiche condizioni operative l'efficienza di rimozione degli NO_x si attesta intorno al 75-85% (corrispondenti a 5-10 ppm di NO_x in uscita), ma possono anche essere raggiunti valori di efficienza superiori al 90%. L'efficienza di rimozione è fortemente influenzata dal rapporto NH₃/NO. In generale, viene utilizzato un valore prossimo allo stechiometrico, cioè pari a 1. Alti valori di tale rapporto consentono di raggiungere alti livelli di rimozione degli NO_x, ma implicano indesiderati slip di ammoniaca. Sono stati riportati ^(3,4) valori di slip di ammoniaca negli esausti da 10 a 20 ppm (@ 15% O₂).

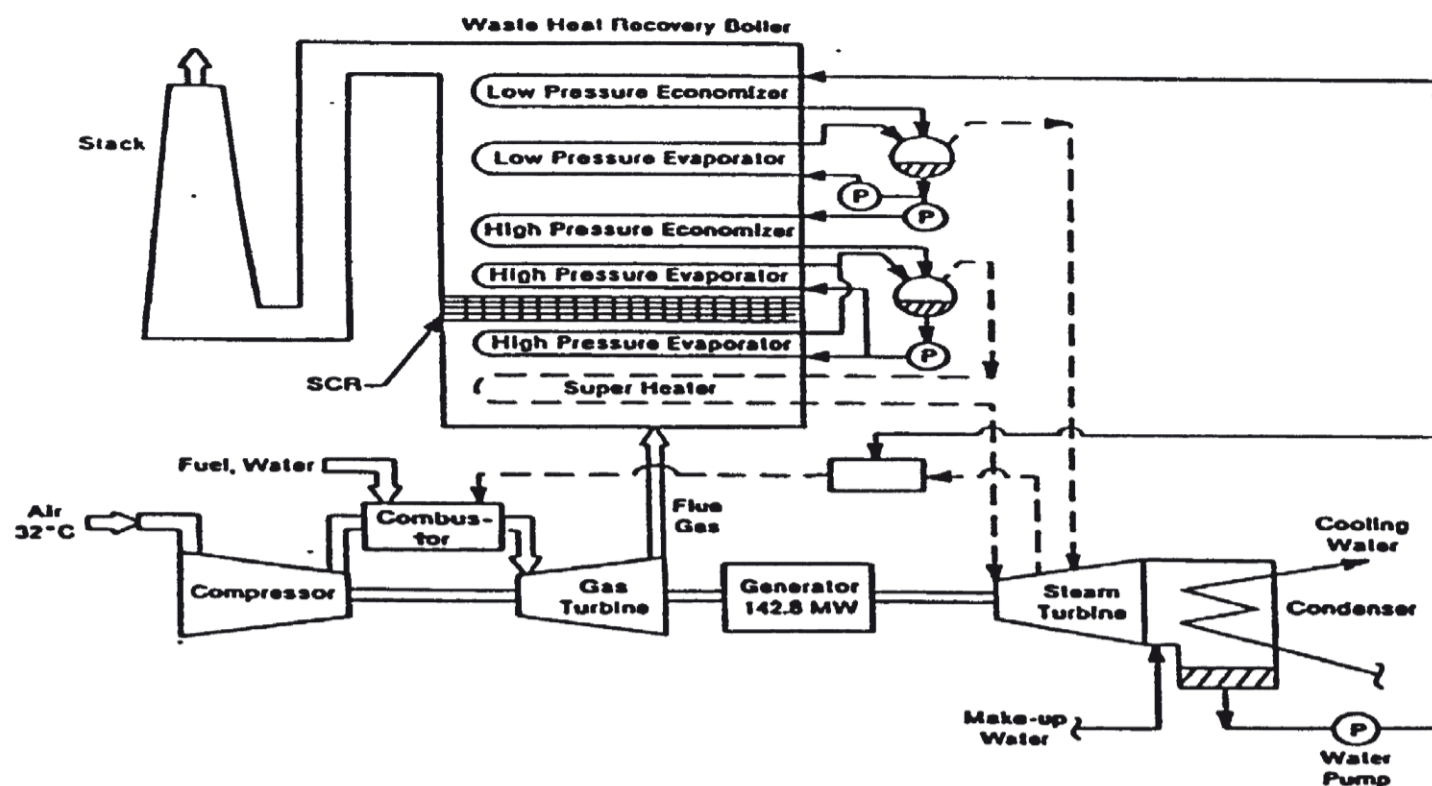


Figura 2 - Reattore SCR integrato nel recuperatore in un ciclo combinato ⁽²⁾.

Applicazioni in Italia						
Inquinante	BAT	Prestazioni	Valutazioni per singole unità produttive e informazioni specifiche	Osservazioni	Valori limite Nazionali	Valori limite Direttiva 2000/76/CE
Ossidi di azoto	Ricircolo fumi	< 400 mg/Nm ³	Sostituzione dell'aria secondaria con parte dei gas di scarico depurati e riciclati.	Questa tecnica non è sufficiente da sola a garantire il rispetto dei limiti.	Giornaliero 200 mg/Nm ³ Semiorario 400 mg/Nm ³	Giornaliero 200 mg/Nm ³ Semiorario 400 mg/Nm ³
	SNCR (riduzione selettiva non catalitica)	< 100 mg/Nm ³	Si basa sull'iniezione in caldaia a temperature di 850-1050 °C di una soluzione ammoniacale o di urea. Sono in corso alcune sperimentazioni per migliorarne l'efficienza introducendo sistemi di controllo e regolazione più fini delle quantità di soluzione ammoniacale iniettata.	Può dare maggiori emissioni residue di ammoniaca rispetto al SCR. Non incide sull'efficienza energetica dell'impianto.		
	SCR (riduzione selettiva catalitica)	< 70 mg /Nm ³	Si basa sull'installazione di un catalizzatore in coda al trattamento fumi e sull'iniezione di soluzione ammoniacale nei fumi. E' richiesto un consumo di metano per il riscaldamento dei fumi alla temperatura ottimale di esercizio del catalizzatore (300 °C). Esiste il pericolo di "avvelenamento" del catalizzatore.	Incide notevolmente sull'efficienza energetica complessiva dell'impianto		

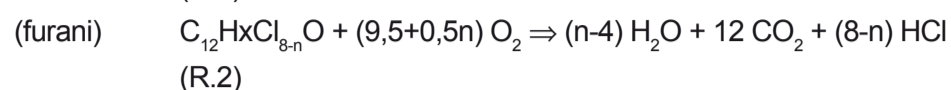
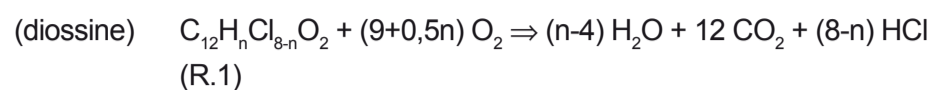
Tabella 1 - BAT relative al controllo delle emissioni in atmosfera per impianti di incenerimento rifiuti.

Processo DeNO_x - diossina

Il sistema DeNO_x SCR si presta ad essere utilizzato per la rimozione contemporanea di NO_x e di diossine (PCDD) e furani (PCDF) presenti nei fumi di combustione ⁽²⁾. Questa combinazione in un uni-

co processo rende possibile una riduzione dei costi dal 25 al 30% rispetto a metodi alternativi di abbattimento delle diossine, quali l'adsorbimento su carboni attivi. Le diossine ed i furani vengono ossidati su un opportuno catalizzatore di ossidazione ad una tem-

peratura compresa tra i 250 °C e i 380 °C secondo le reazioni:



La decomposizione produce HCl in tracce, che non richiede stadi addizionali di rimozione. Il catalizzatore per la rimozione delle diossine è installato frequentemente in serie al catalizzatore per la riduzione degli NO_x nello stesso reattore. Il primo strato di catalizzatore è predisposto per la rimozione degli NO_x con iniezione di NH₃, un secondo ed eventualmente un terzo strato di catalizzatore realizza la rimozione delle diossine e dei furani ed inoltre completa la rimozione degli NO_x. Infatti, il catalizzatore per le diossine è un catalizzatore DeNO_x migliorato. Il reattore è convenientemente localizzato a valle del precipitatore elettrostatico, che deve presentare una elevata efficienza per consentire l'uso ottimale del catalizzatore. Allo scopo di minimizzare la formazione di diossine (de novo synthesis) nel precipitatore elettrostatico, questo ultimo è esercito a temperature sostanzialmente inferiori a 300 °C. I gas di combustione passano infine nello scrubber. Questa configurazione presenta i seguenti vantaggi:

- non comporta costi di investimento e di esercizio associati al riscaldamento dei gas richiesti nel caso della configurazione Tail End;
- a temperatura relativamente elevata le diossine non si adsorbono sulle polveri, che pertanto non devono essere conferite allo smaltimento con costi elevati;
- a queste temperature il mercurio elementare è convertito in cloruro di mercurio e come tale è facilmente rimosso nello scrubber a valle del reattore catalitico.

La configurazione Tail End con il reattore catalitico a valle del precipitatore elettrostatico e dello scrubber ha il vantaggio di essere facilmente integrata nei sistemi esistenti di trattamento dei fumi e rappresenta una possibile alternativa in caso di retrofitting.

Infine, il reattore catalitico può essere installato a valle degli stadi di rimozione delle polveri, lavaggio dei gas e adsorbimento su carboni attivi. In questo caso il contenuto di SO₂/SO₃ e di altre sostanze inquinanti nei gas trattati è molto basso cosicché il catalizzatore può essere operato a temperature basse (fino a 180°C) ed inoltre può presentare carichi di V più elevati. Dal momento che le diossine sono già state rimosse nel filtro a carboni attivi il trattamento dei gas è limitato alla rimozione degli NO_x. Infine, sono stati impiegati anche reattori catalitici DeNO_x a letto impaccato costituiti da catalizzatori in forma di pellets ed a base di V₂O₅/TiO₂ e disposti a valle della filiera di trattamento fumi. Tuttavia, in questo caso sono stati sperimentati problemi derivanti da malfunzionamenti del sistema di depolverazione e conseguente intasamento del letto impaccato.

Linee guida per l'individuazione delle BAT

La direttiva 96/61/CE ("Direttiva IPPC")⁽³⁾ definisce le "migliori tecniche disponibili" come "la più efficiente e avanzata fase di sviluppo di attività e relativi metodi di esercizio indicanti l'idoneità pratica di determinate tecniche a costituire, in linea di massima, la base dei valori limite di emissione intesi ad evitare oppure, ove ciò si riveli impossibile, a ridurre in modo generale le emissioni e

l'impatto sull'ambiente nel suo complesso". Le tecniche individuate devono minimizzare l'impatto dell'impianto sull'ambiente relativo a tutte le matrici interessate (acqua, aria, suolo), devono essere affidabili e deve essere garantita la qualità dei sistemi e delle apparecchiature utilizzate. Inoltre i costi di investimento, esercizio e manutenzione devono essere sostenibili. Ai fini del rilascio dell'autorizzazione integrata ambientale il Gestore dell'impianto sceglie la migliore tecnica disponibile analizzando il contenuto delle Linee Guida specifiche emanate per i diversi settori di interesse. La **Tabella 1** riporta le Best Available Technologies (BAT) per la rimozione degli NO_x da inceneritori così come riportate nel documento: "Linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili per gli impianti di incenerimento dei rifiuti" 13 gennaio 2004. Dalla Tabella si evince che:

- le misure primarie che intervengono sul processo di combustione non sono sufficienti da sole a garantire il rispetto dei limiti;
- la tecnica SNCR ha una ristretta finestra operativa di temperatura di lavoro (850-1050 °C), ha una efficienza di abbattimento degli NO_x limitata (insufficiente a garantire limiti di emissione particolarmente restrittivi), può dar luogo ad emissioni residue di ammoniaca e non incide sull'efficienza energetica dell'impianto;
- la tecnica SCR consente migliori prestazioni in termini di efficienza di abbattimento, tuttavia incide sull'efficienza energetica dell'impianto. Il consumo energetico può essere ridotto operando a basse temperature nell'intorno dei 200 °C.

Per le turbine a gas di nuova installazione, i bruciatori dry low-NO_x (DLN) sono considerati BAT⁽⁴⁾. Per le turbine a gas già esistenti l'iniezione di acqua/vapore o la conversione a DLN sono considerate BAT. Per impianti stazionari dotati di turbine a gas, l'approccio di combustione magra è considerato BAT analogamente alla tecnica DLN. Per le turbine a gas di nuova installazione, il processo SCR è anch'esso considerato BAT. Il retrofitting di un sistema SCR a CCGT (Combined Cycle GT) è tecnicamente fattibile, ma non economicamente giustificato per gli impianti esistenti.

Bibliografia

- [1] Forzatti P., Lietti L., Tronconi E., 2002, *Nitrogen oxides removal: industrial*, in *Enciclopedia of Catalysis*, 1st Ed. Horvath, I.T. Ed., Wiley, New York, 2002
- [2] Groppi, G.; Lietti, L.; Forzatti, P. *Processi catalitici di riduzione di ossidi di azoto da turbine a gas*, *Energia* 2001, 3, 69-79
- [3] *Alternative control techniques document – NO_x emission from stationary gas turbines*, U.S. EPA 1993, 5.63 – 5.80
- [4] Major, B; Power, B, 1999, *Cost analysis of NO_x control alternatives for stationary gas turbines*, Contract DE-FC02-97CHI0877, November
- [5] Carli A., Perego G., 2001, *Esperienze di Applicazione della Tecnologia DeNO_x SCR nel settore dei rifiuti solidi urbani ed industriali*, III Convegno Utilizzazione Termica dei Rifiuti, 31 Maggio – 1 Giugno 2001, Abano Terme (PD)
- [6] European IPPC Bureau, 2005, *Draft Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration (BREF on Waste Incineration)*, luglio 2005
- [7] European IPPC Bureau, 2005, *Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration*, maggio 2005