

ACQUA & ARIA

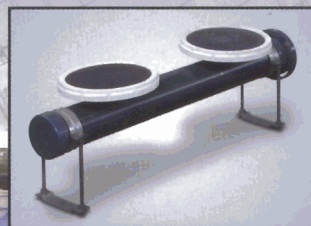
Tecnologie e servizi a 360° per l'ambiente: suolo - rifiuti - energia

*In ogni installazione
ci sono sempre 2 protagonisti... Tu e Zenit*



Elettropompe sommergibili

Diffusori da fondo



Miscelatori



Telecontrollo



Water technology at your service

Elettropompe sommergibili e sistemi di trattamento acque

www.zenit.com info@zenit.com

Termovalorizzare senza emettere NOx

Il presente lavoro ha lo scopo di presentare la tecnologia basata sulla denitrificazione catalitica selettiva (DeNOx SCR) per l'abbattimento degli ossidi di azoto, con particolare attenzione ad aspetti applicativi nel settore della termovalorizzazione dei rifiuti.

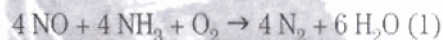
Pio Forzatti,
Dip. Chimica, Materiali
e Ing. Chim. "Giulio
Natta", Politecnico di
Milano
Irma Cavallotti,
Andrea Carli,
ICA - Società
di Ing. Chim. per
l'Ambiente, Polo per
l'Innovazione
Tecnologica (BG)

La formazione degli ossidi di azoto durante il processo di combustione può essere limitata mediante misure primarie, quali alimentazione a stadi dell'aria e del combustibile, ricircolo dei fumi, impiego di fiamma premiscelata e di bruciatori a bassa produzione di NOx, che intervengono limitando la temperatura massima di fiamma e le condizioni locali del rapporto combustibile/comburente. Le misure primarie sono adottate estensivamente e in modo prioritario, ma non sono sufficienti a garantire i limiti di emissione attualmente vigenti, per cui è necessario ricorrere all'utilizzo di misure secondarie. Le principali tecniche secondarie di riduzione degli NOx sono: la riduzione selettiva catalitica (SCR, Selective Catalytic Reduction) e non catalitica (SNCR, Selective Non Catalytic Reduction).

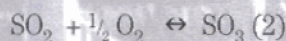
Il processo DeNOx SCR

Il processo SCR è riconosciuto come la migliore tecnologia disponibile (BAT) per il controllo degli NOx da impianti di termovalorizzazione di rifiuti, in particolare

nelle applicazioni in cui è richiesta una elevata efficienza di abbattimento (superiore al 60-70%). Il processo DeNOx SCR è basato sulla reazione degli ossidi di azoto con ammoniaca in eccesso di ossigeno per formare azoto e vapore acqueo in presenza di opportuni catalizzatori secondo la seguente stechiometria:



L'ammoniaca viene iniettata nella corrente gassosa da trattare attraverso una griglia di distribuzione partendo da ammoniaca in soluzione acquosa oppure da urea. È stato dimostrato che la reazione avviene tra ammoniaca adsorbita sulla superficie del catalizzatore e NO in fase gas ovvero debolmente adsorbito e che l'ossigeno interviene nello stadio di riossidazione del catalizzatore ridotto (meccanismo redox). In questo modo la reazione risulta praticamente quantitativa sebbene coinvolga reagenti presenti a livello di parti per milione (ppm) in fase gas in quanto la superficie del catalizzatore è molto acida e tende a essere completamente ricoperta di ammoniaca, l'urto tra molecole di ammoniaca adsorbita e di NO risulta favorito e la reazione è molto efficiente per la specifica reattività dell'intermedio di reazione che si forma (NH_4NO_2) e che si decompone velocemente e in modo estremamente selettivo formando azoto e acqua. Il termine riduzione selettiva trae origine dal fatto che l'ammoniaca presenta la caratteristica peculiare di non essere ossidata dall'ossigeno contenuto in eccesso nei fumi di combustione e di poter quindi esercitare un'azione riducente a carico degli NOx. Nel caso di combustibili contenente zolfo si ha formazione di SO_2 in camera di combustione, che può essere a sua volta ossidata a SO_3 sia durante il processo di combustione ad alta temperatura sia sul catalizzatore di denitrificazione secondo la reazione:

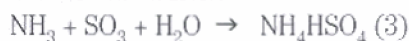


Questa reazione è sfavorita ad alta temperatura per motivi termodinamici ed è indesiderata in quanto SO_3 reagisce facilmente con ammoniaca, in ecces-

1 - Impianto DeNOx

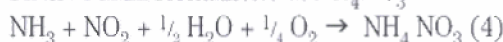


so di vapor d'acqua, per dare ammonio bisolfato secondo la reazione:



NH_4HSO_4 , in ragione della composizione - concentrazione di NH_3 , SO_3 e H_2O - e della temperatura dei gas, tende a desublimare e a depositarsi sulla superficie e all'interno dei pori del catalizzatore causando la disattivazione, ovvero sulle parti fredde dell'impianto a valle del reattore catalitico come il preriscaldatore dell'aria provocando problemi di corrosione dei materiali metallici e perdite di carico (con conseguenti maggiori consumi di energia). La deposizione di NH_4HSO_4 è controllata dalla termodinamica. La disattivazione del catalizzatore è dovuta a mascheramento dei siti attivi e può essere recuperata mediante riscaldamento del catalizzatore stesso; la deposizione sulle parti fredde richiede una pulizia periodica delle stesse mediante lavaggio ad acqua.

Un'altra reazione indesiderata del processo è rappresentata dalla formazione di NH_4NO_3 :



Infatti, anche il nitrato d'ammonio tende a depositarsi sul catalizzatore disattivandolo, seppure in modo reversibile, per ricoprimento dei siti attivi.

I catalizzatori DeNOx SCR sono costituiti tipicamente da miscele omogenee di TiO_2 , WO_3 e V_2O_5 . L'attività nella reazione (1) cresce linearmente con il carico di V_2O_5 , mentre quella della reazione (2) cresce in modo più che lineare con il carico di V_2O_5 ; pertanto, quando è necessario minimizzare il contributo della reazione (3) è necessario utilizzare catalizzatori con un basso contenuto di vanadio e aumentare la temperatura di esercizio del catalizzatore. La minima temperatura di lavoro del catalizzatore è dettata dalla necessità di evitare il deposito di NH_4HSO_4 e NH_4NO_3 da un lato e di garantire una adeguata attività nella reazione (1) dall'altro e quindi l'efficienza di riduzione degli NOx richiesta da progetto con una ragionevole velocità spaziale (e quindi con un volume di catalizzatore contenuto). Essa dipende primariamente dalla composizione dei gas da trattare ed è funzione della composizione del catalizzatore che può essere modulata secondo necessità. La composizione dei gas da trattare è a sua volta dettata dalla filiera di trattamenti prevista a monte dell'unità di denitrificazione. In tutti i casi: è buona norma prevedere un bruciatore disposto immediatamente a monte del letto catalitico nel condotto fumi in modo da poter rigenerare il catalizzatore per via termica secondo necessità; la temperatura di lavoro del catalizzatore non può es-



2 - Catalizzatore a "nido d'Ape"

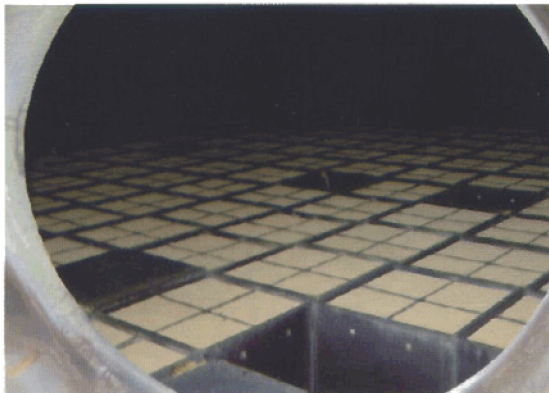
sere abbassata sotto i 180-200°C senza dover aumentare il volume di catalizzatore e, ove necessario, la frequenza di rigenerazione del catalizzatore stesso. La massima temperatura di lavoro dei catalizzatori tradizionali DeNOx-SCR si colloca tra i 400 e 450°C. Infatti al di sopra di queste temperature NH_3 viene ossidata direttamente a NOx da parte dell'ossigeno presente nei fumi di combustione. La massima temperatura di lavoro si abbassa quando il contenuto di V_2O_5 nel catalizzatore è elevato.

L'attività del catalizzatore può diminuire non solo per deposito di NH_4HSO_4 e NH_4NO_3 come sopra discusso, ma anche per accumulo di ossidi di metalli alcalini e/o alcalini terrosi che producono l'avvelenamento dei siti acidi del catalizzatore e conseguente diminuzione dell'adsorbimento di ammoniaca e della velocità di reazione (vedi sopra). Quando l'attività del catalizzatore è diminuita in modo sensibile è necessario procedere alla sua sostituzione, oppure rigenerare il catalizzatore per via chimica (e.g. lavaggio acido) mediante asportazione degli ossidi di metalli alcalini ed alcalini terrosi depositati ed eventuale reintegro del V, che tende ad andare in soluzione nel corso del lavaggio acido. Di norma il catalizzatore viene sostituito e il catalizzatore esausto ritirato dal fornitore di catalizzatore che provvede ex-situ alla sua rigenerazione.

L'applicazione di catalizzatori a nido d'ape e a piastre

I catalizzatori DeNOx maggiormente utilizzati nel processo SCR sono costituiti da catalizzatori monolitici a flusso parallelo. Essi sono normalmente preferiti ai catalizzatori a letto impaccato in quanto: presentano minore perdite di carico specifiche in condizioni di flusso laminare, che viene adottato nel caso specifico; presentano una maggiore superficie geometrica esposta per unità di volume di catalizzatore e, quindi, minore resistenze al trasporto di materia gas-solido che favorisce le reazioni par-

3 - Posizionamento dei moduli a "nido d'ape" all'interno del reattore



ticularmente veloci come la reazione (1); hanno una minore tendenza all'intasamento da parte delle polveri presenti nei fumi; presentano una maggiore resistenza all'attrito da parte delle polveri. L'impiego di catalizzatori a flusso parallelo nei quali il flusso all'interno dei canali risulta segregato richiede che il rapporto molare ammoniaca/NO_x, la velocità lineare dei gas e la temperatura dei gas siano uniformi a livello del singolo canale lungo la sezione trasversale del reattore. Occorre considerare che l'apertura di un canale di catalizzatore è dell'ordine di alcuni millimetri, mentre la sezione del letto catalitico è dell'ordine del metro. Ciò può essere garantito attraverso un appropriato disegno della griglia di immissione dell'ammoniaca, l'impiego di guide direzionali di flusso in corrispondenza di variazioni di direzione e di sezione di passaggio nel condotto fumi a monte del letto catalitico, l'impiego di una griglia di distribuzione per uniformare il campo di velocità in ingresso al primo strato catalitico, lo studio della fluidodinamica del sistema e, se richiesta, la messa a punto del sistema di immissione dell'ammoniaca in fase di avvio del reattore DeNO_x. In questo modo si ottengono emissioni di ammoniaca a valle del letto catalitico (ammonia slip) inferiori al ppm. I catalizzatori monolitici DeNO_x-SCR si possono suddividere in catalizzatori a nido d'ape (Honeycomb) e a piastre (Plate). I primi sono caratterizzati da un'elevata superficie specifica per unità di volume, variabile in funzione del "pitch" del catalizzatore, ossia di apertura dei canali + spessore di

parete. I catalizzatori a piastre sono caratterizzati da una resistenza superiore ai fenomeni di sporcamen-te/intasamento da polveri, consentono di minimizzare le perdite di carico e sono caratterizzati da un costo per unità di volume significativamente inferiore e quindi il loro impiego porta a minori costi di investimento.

Tipicamente la filiera di trattamento fumi di un termovalorizzatore prevede la seguente configurazione: i fumi in uscita dalla camera di combustione attraversano il generatore di vapore, vengono trattati in un sistema di abbattimento polveri primario tipo ESP, ElectroStatic Precipitator, viene addizionata calce o bicarbonato per l'abbattimento a secco dei gas acidi, vengono eventualmente dosati carboni attivi in polvere per l'abbattimento dei microinquinati e segue infine il passaggio nel filtro a maniche. Il reattore catalitico SCR può essere posizionato immediatamente a valle del sistema di depolverazione primario (configurazione LD, Low Dust) oppure alla fine della linea di trattamento fumi (configurazione TE, Tail End). I catalizzatori a nido d'ape sono quelli a oggi maggiormente utilizzati nelle applicazioni su impianti di termovalorizzazione di rifiuti, vengono installati in configurazione "tail-end", presentano un pitch tipico di 3,7 (40 x 40 celle) oppure di 4,2 (35 x 35 celle), in quanto tali valori rappresentano il miglior compromesso tra l'esigenza di minimizzare il volume di catalizzatore e quella di preservare il catalizzatore da fenomeni di sporcamen-te/intasamento che potrebbero avere luogo in caso di malfunzionamento del sistema di trattamento fumi (in particolare dell'unità di depolverazione posta a monte del reattore DeNO_x). Di norma essi richiedono un preriscaldamento dei fumi, anche se s'assume oggi alla tendenza di diminuire sempre più la temperatura di lavoro in modo da ottimizzare l'efficienza energetica del processo. Per i catalizzatori a piastre una possibile applicazione negli impianti di termovalorizzazione è costituita dal sistema SCR High Dust (HD) che prevede l'installazione del reattore catalitico a monte del sistema di polverizzazione primario ed a valle di un sistema SNCR.

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.

BIBLIOGRAFIA

- Forzatti P, Lietti L, Heter. Chem. Rev. 1996, 3, 33.
Forzatti P, Lietti L, Tronconi E. Enciclopedia of Catalysis, 1st Ed. Horvath, I.T. Ed., Wiley, New York, 2002.
Forzatti P, Catal Today, 2000, 62, 51.
Nova I, Beretta A., Groppi G., Lietti L., Tronconi E., Forzatti P., Structured catalysts and reactors 2nd Ed. (A. Cybulski and J.A. Moulijn Eds), CRC Press, 2006.
A. Carli, I. Cavallotti, G. Perego Rifiuti Solidi - N. 1 gennaio-febbraio 2003.
A. Carli, I. Cavallotti, J. Morawa 3rd International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control October 21-23, 2004 Hangzhou, CHINA