

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
Scuola Politecnica e della Scienze di Base
Tesi di Laurea in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio
Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



***TRATTAMENTO DI NO_x DA GAS DI SCARICO:
CONFRONTO TRA LE TECNICHE SCR E SNCR***

Relatore: Ch.mo Prof. de Gennaro Bruno
Candidato : Antonio Di Vaio matr. N 49/157
Anno accademico : 2013/2014

Obiettivi del lavoro

- ➡ Cosa sono gli Ossidi di Azoto (NO_x) e metodi utilizzati per la loro riduzione
- ➡ Riduzione catalitica selettiva (SCR) e Riduzione selettiva non catalitica (SNCR)
- ➡ Confronto tra SCR e SNCR



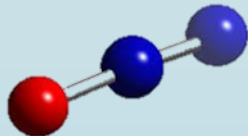
Gli Ossidi di Azoto (NO_x)

La sigla NO_x identifica in modo generico gli ossidi di azoto che si producono come sottoprodotti durante una combustione che avviene utilizzando aria (dal camino a legna, al motore delle automobili, alle centrali termoelettriche). La quantità e la qualità della miscela di NO_x dipende dalla sostanza combusta e dalle condizioni in cui la combustione avviene.

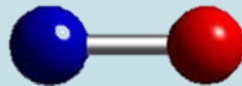
Gli ossidi di azoto sono:



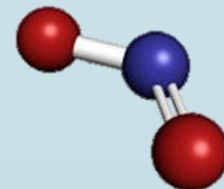
Protossido di azoto



Monossido di azoto



Biossido di azoto

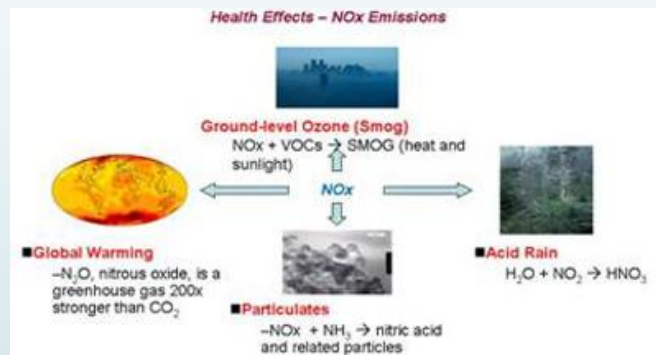


Danni provocati dagli NOx

Interazione con Ozono



Fenomeno delle piogge acide.



Affezioni gravi alle vie respiratorie.



Norme quadro in materia di controllo dell'inquinamento atmosferico

Decreto Legislativo n. 155/2010 ➡ Individua l'elenco degli inquinanti per i quali è obbligatorio il monitoraggio e ne definisce il valore limite, valore obiettivo, soglia di informazione e di allarme, livelli critici, ecc...

Decreto Legislativo 3 aprile 2006 n. 152, parte V ➡ Si applica a tutti gli impianti ed alle attività che producono emissioni in atmosfera stabilendo valori di emissioni, prescrizioni, metodi di campionamento e analisi delle emissioni.

Processi per la riduzione degli NO_x

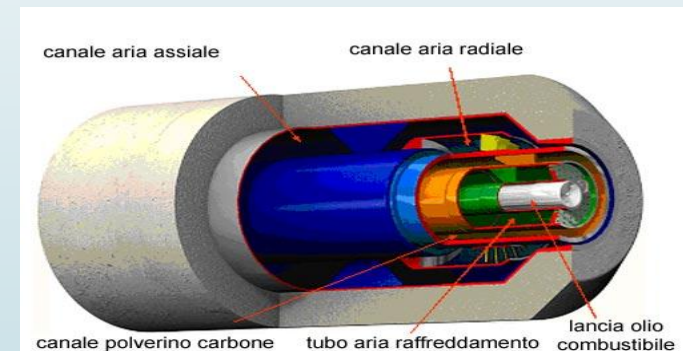
Ci sono diverse tecnologie connesse al controllo e alla riduzione degli NO_x. Alcune si contraddistinguono per essere legate al controllo della combustione mentre altre sono tecnologie legate al controllo a valle della combustione.

Tecnologie legate al controllo della combustione

- **La combustione a stadi** si realizza operando la zona primaria di combustione al limite della stechiometricità e inviando poi la parte rimanente dell'aria in una zona secondaria per completare la combustione.
- **I bruciatori Low-No_x** sono progettati per realizzare una distribuzione controllata dell'aria di combustione e anche un ricircolo interno dei fumi prodotti.

<i>Tipo di bruciatore</i>	<i>riduzione tipica</i>
Low excess air	5-15%
Staged air	25-35%
Staged fuel	40-50%
Staged fuel con ricircolazione fumi	60-75%

Riduzioni tipiche degli NO_x per bruciatori low-No_x



Interno del bruciatore Low-No_x

- **La riduzione della temperatura di combustione** è efficace solo nel ridurre gli NO_x termici. Un modo per ottenere una temperatura più bassa è quella di far ricircolare una parte dei fumi che poi si mescoleranno con l'aria di combustione. Un altro modo che si basa sullo stesso principio è quello di iniettare vapore o acqua.

Tecnologie legate al controllo a valle della combustione



Ci sono due tecnologie valide per la riduzione degli NO_x una volta che si sono formati nella camera di combustione, e sono quelli che più avanti vedremo dettagliatamente: la riduzione catalitica selettiva (**SCR**) e quella non catalitica (**SNCR**).

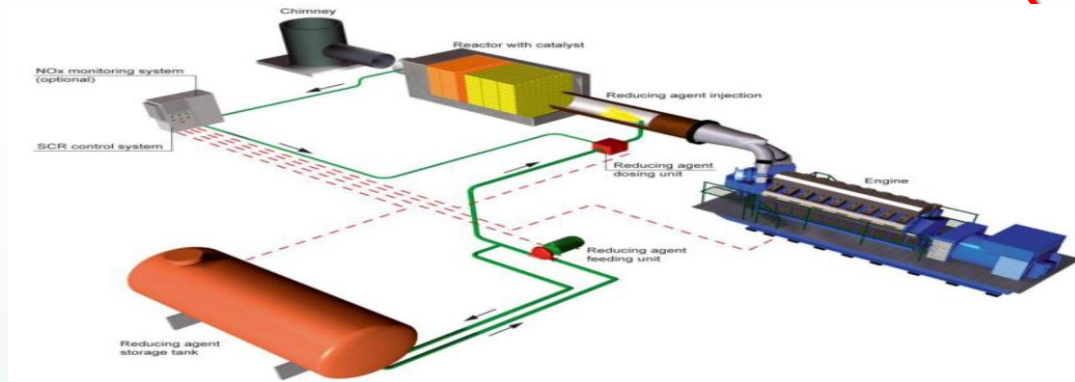
SCR

Nella tecnologia **SCR** una miscela di ammoniaca e aria viene iniettata nei fumi da trattare a monte di un letto catalitico che opera da 150 a 400°C

SNCR

Nella tecnologia **SNCR** i reagenti a base di ammoniaca o di urea sono introdotti in uscita dalla camera di combustione in un intervallo di temperature che vanno dai 750 ai 1100°C.

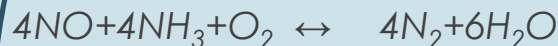
Riduzione Catalitica Selettiva (SCR)



- La tecnologia **SCR** sviluppata in Giappone a partire dagli anni settanta, in particolare per boilers e caldaie industriali finalizzate alla produzione di energia elettrica.
- Consente di eliminare in modo quantitativo NO e NO₂ dalle emissioni gassose trasformandoli in composti inerti nei confronti dell'ambiente, quali azoto e vapore acqueo.

➤ Gli agenti riducenti sono:

- **Ammoniaca:**



- **Urea:**

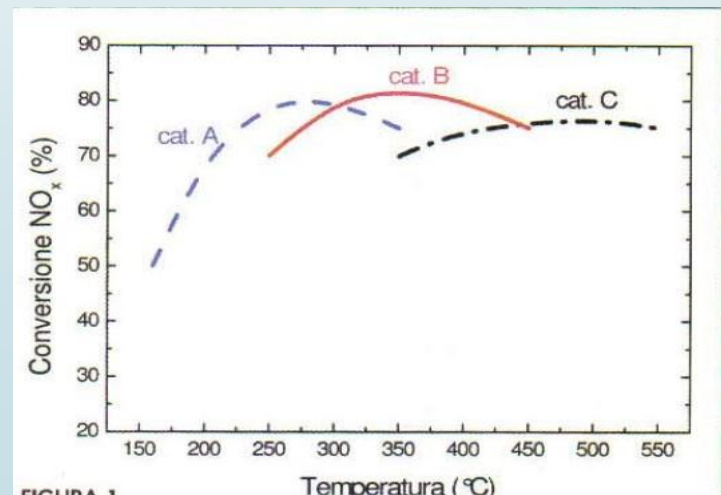
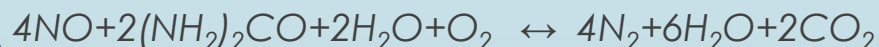
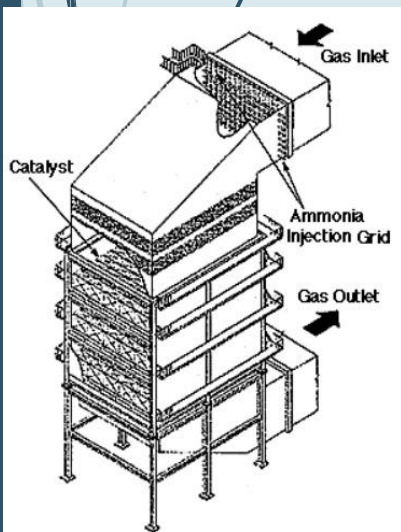


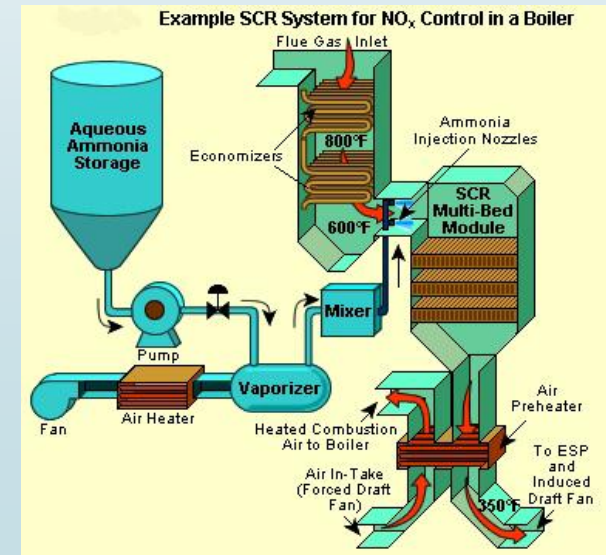
FIGURA 1
Andamento a plateau che si ha tra la conversione degli NO_x e la temperatura

Riduzione Catalitica Selettiva (SCR)

- Quando l'ammoniaca è adottata come agente di riduzione, viene utilizzata in una soluzione acquosa al 25% o in uno stato solitamente liquefatto ad una pressione di circa 1.7×10^6 Pa (17 bar) a 20°C. In alcune piccole applicazioni, è utilizzata **urea in granuli di cristallo bianco**, i quali vengono dissolti nell'acqua prima di essere iniettati.
- L'iniezione avviene tramite un sistema di fori i quali permettono una miscelazione omogenea dell'ammoniaca con i fumi.
- Per ottenere un'elevata efficienza di rimozione degli NO_x e per minimizzare la porzione di **NH₃-slip** (ammoniaca non reagita), è di particolare importanza ottenere un rapporto NH₃/NO_x omogeneo all'interno di fumi.



Valori tipici di emissioni di
ammoniaca si attestano tra 10 e 20
ppm con 15 % O₂



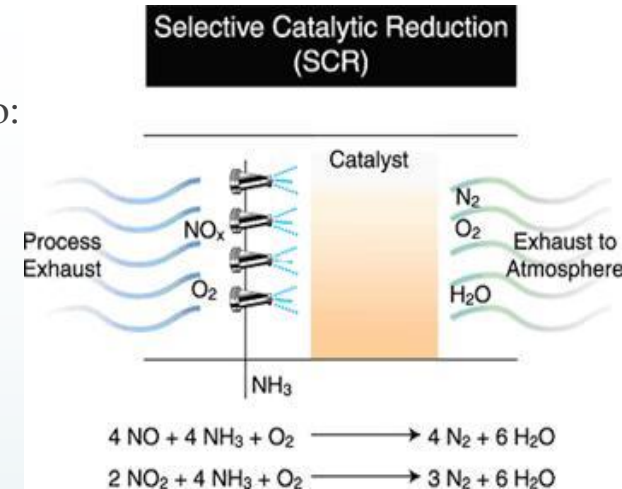
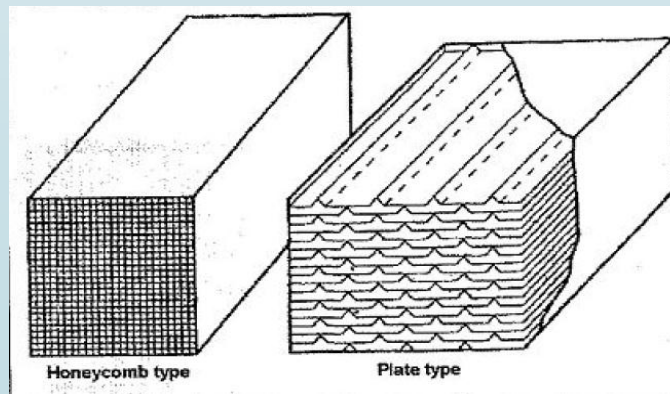
I catalizzatori

I quattro tipi di materiali utilizzati come catalizzatori sono:

- Ossidi di metallo comuni
- Zeoliti
- Ossidi di ferro
- Carbone attivo

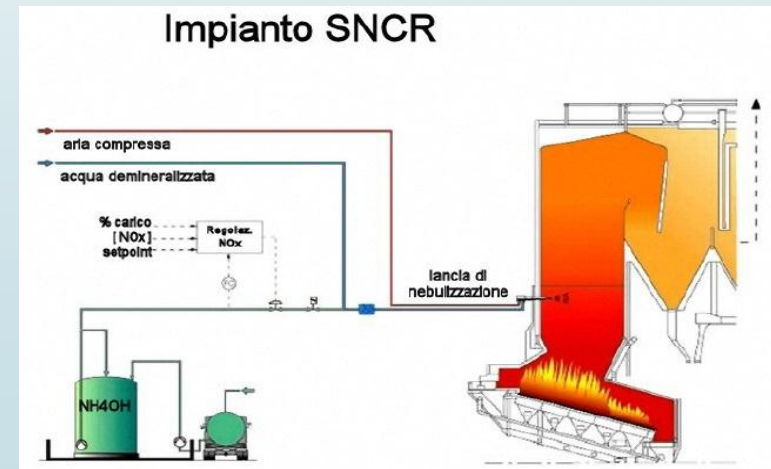
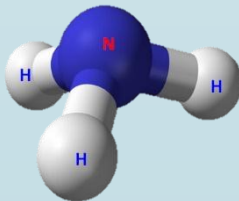
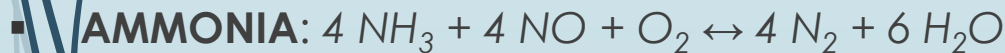
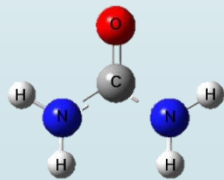
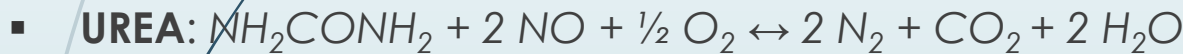
In più i catalizzatori utilizzati possono avere diverse forme geometriche, ad esempio:

- I **catalizzatori monolitici a nido d'ape** hanno dimensioni dei canali che possono variare tra i 3 mm fino ai 5 mm e oltre per combustibili più pesanti.
- I **catalizzatori a piastre** dispongono di una luce netta di passaggio superiore rispetto ai monoliti a nido d'ape e presentano una minor superficie geometrica esposta per unità di volume e minori perdite di carico specifiche.



Riduzione Selettiva non Catalitica (SNCR)

- Dagli anni 2000, la maggior parte degli impianti di incenerimento dei rifiuti sono stati equipaggiati con sistemi SNCR.
- L'obiettivo è raggiungere un'alta riduzione di NO_x con un consumo minimo di reagente, mantenendo l'emissione di ammoniaca (**ammonia slip**) quanto più basso possibile.
- Gli agenti riducenti sono:



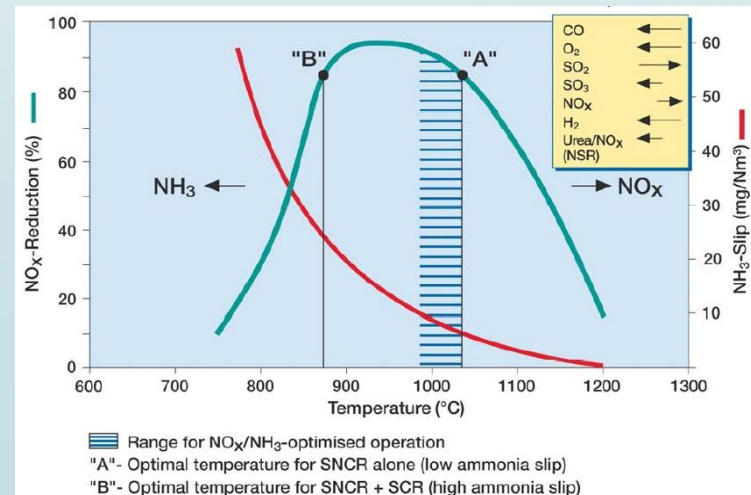
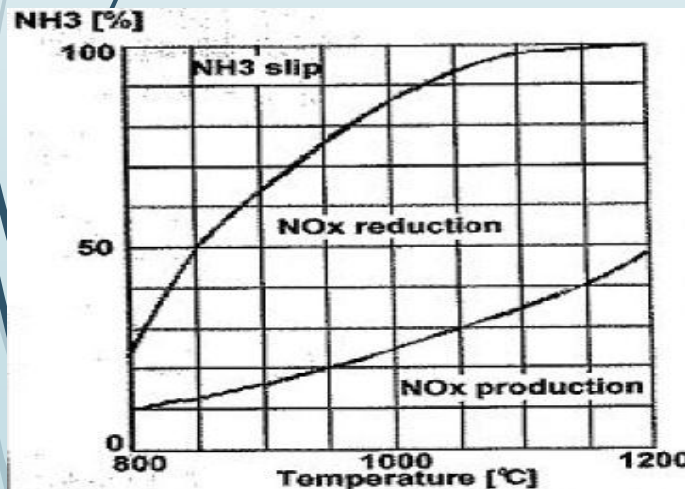
Schema di un impianto SNCR "tipo".

Riduzione Selettiva non Catalitica (SNCR)

Il range di temperature ottimali dove si raggiunge un evidente riduzione di NO_x è tra i 900 e 1100 °C a seconda della composizione dei fumi.

Al di sopra di questo intervallo di temperature, l'ammoniaca si ossida e si possono formare ossidi di azoto, provocando un aumento di emissioni di NO_x .

A temperature più basse il grado di reazione rallenta causando emissioni di ammoniaca (ammonia slip) e la formazione di sali di ammoniaca. Tutto questo porta a problemi secondari.



Riduzione Selettiva non Catalitica (SNCR)

Il processo SNCR utilizzando come reagente l'Urea, è costituito da quattro fasi:

- Distribuzione e mescolamento delle goccioline liquide nel flusso di gas di scarico;
- Evaporazione dell'acqua in cui i reagenti chimici sono diluiti;
- Decomposizione del reagente in specie reattive;
- Reazione gassosa tra NH_2 e NO_x .

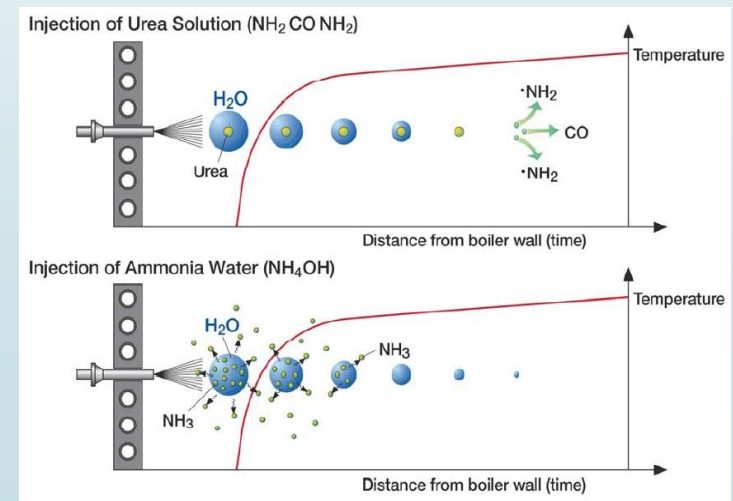
È molto importante ai fini del processo la dimensione delle goccioline.

troppo piccole

riduzione del livello di
abbattimento degli NO_x

troppo grandi

aumento dell'ammonia slip e calo
della riduzione di NO_x .



*Differenza tra L'urea e l'ammoniaca in
soluzione*

Confronto tra SCR ed SNCR

SCR

< 80 mg/Nm³

Valori di NO_x nei gas

SNCR

180 mg/Nm³ o
poco meno di 150 mg/Nm³

	Unit	SNCR Urea (45%)	SNCR NH ₄ OH (25%)	SCR NH ₄ OH (25%)
Waste throughput	MT/h	15		
Flue gas volume stream	Nm ³ /h,dry	80,000		
Operating hours	h/a	7,800		
NO _x baseline	mg/Nm ³	400		
NO _x clean gas concentration	mg/Nm ³	200	100	70
Pressure loss	mbar			25
Temperature increase	°C			20
Investment costs	EUR	200.000	500.000	2.500.000
Operating time	years	15	15	15
Interest rate		6%	6%	6%
Annuity	EUR/a	20.000	50.000	250.000
Ammonia water	EUR/h	-	16,50	6,00
Urea solution	EUR/h	11,30	-	-
Process water	EUR/h	0,58	-	-
Demineralised water	EUR/h		1,20	
Electrical energy	EUR/h	0,15	0,15	6,70
Natural gas	EUR/h	-	-	38,00
Compressed air	EUR/h	2,00	2,00	-
Operating costs per hour	EUR/h	14,03	19,85	50,70
Operating costs per year	EUR/a	109.434	154.830	395.460

Conclusioni

- Le tecniche **SCR** e **SNCR** sono molto utilizzati tra i processi di riduzione degli NO_x , grazie alla loro ottima efficienza.
- La scelta di uno di questi due sistemi di abbattimento dipende dalle caratteristiche previsionali dei rifiuti da trattare, dalle concentrazioni di emissioni da rispettare e dalle varie efficienze di rimozione e i costi di installazione e di gestione.
- La riduzione catalitica selettiva consente riduzioni elevate (di circa il **70-90%**), anche se ha dei costi di investimento e di gestione molto alti, oltre alle problematiche legate all'ammonia slip e alla gestione dei solfati.
- La riduzione non catalitica selettiva sia utilizzando UREA che ammoniaca come agente riducente, ha un'efficienza di riduzione di circa il **25-50%**. I costi di gestione e di investimento sono più bassi rispetto all'SCR, mentre gli svantaggi sono legati alla formazione dei solfati di ammonio, alla finestra operativa e all'efficienza legata al carico.
- La formazione di sali di ammonio in un impianto di incenerimento dei rifiuti come risultato dell' NH_3 -slip dei sistemi SNCR, non causa problemi ai componenti dell'impianto nel caso in cui l'impianto è progettato correttamente
- Se si persegue come obiettivo quello di "emissione zero", l'unico sistema adottabile è l'SCR eventualmente abbinato con un sistema primario (migliora la regolazione del processo). Aumenta però la richiesta di spazio, costi operativi e d'investimento.



**GRAZIE
PER L'ATTENZIONE**