

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

---

**SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA**

*DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA,  
AMBIENTALE E DEI MATERIALI*

*CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO LM*

**TESI DI LAUREA**

in

Laboratory of advanced process simulation

**ANALISI ED OTTIMIZZAZIONE DI SISTEMI MULTISTADIO DI  
TRATTAMENTO FUMI: APPLICAZIONE AD UN  
TERMOVALORIZZATORE  
DI RIFIUTI URBANI E SPECIALI**

**CANDIDATO**  
Pratola Dario

**RELATORE**  
Prof. Giacomo Antonioni  
**CORRELATORE**  
Ing. Daniele Guglielmi

Anno Accademico 2014/2015

Sessione III

*A Serena, mamma e papà*

# Sommario

Sintesi .....	5
Abstract .....	6
Introduzione .....	7
1 La termovalorizzazione dei rifiuti .....	9
1.1 Impianto di trattamento .....	9
1.1.1 Sezione di ricezione dei rifiuti, accumulo e stoccaggio .....	11
1.1.2 Sezione di combustione.....	12
1.1.3 Sezione di post-combustione.....	16
1.1.4 Sezione di raffreddamento fumi e fase di recupero dell'energia ...	16
1.1.5 Sezione di trattamento fumi .....	17
1.2 Gas acidi .....	17
1.2.1 Processo di rimozione a umido .....	18
1.2.2 Processo di rimozione a secco.....	19
1.2.3 Processo di rimozione a semi-secco (semi-umido).....	20
2 Descrizione dell'impianto .....	23
2.1 Informazioni generali .....	23
2.1.1 Trattamento rifiuti .....	25
2.1.2 Trattamento fumi.....	27
2.1.3 Impianto di trattamento acque reflue.....	29
2.1.4 Sistema di controllo distribuito e monitoraggio emissioni .....	30
2.2 Caldaia (Depurcal® MG) .....	31
2.3 Filtro a maniche (Bicarbonato).....	33
2.4 Scrubber (Soda) .....	34
3 Modellazione .....	37
3.1 Descrizione del modello .....	37
3.2 Reazioni di abbattimento del Depurcal® MG.....	40

3.3	Reazioni di abbattimento del bicarbonato .....	41
3.4	Reazioni di abbattimento nello scrubber .....	42
4	Analisi dati di impianto .....	43
4.1	Verifica condizioni operative medie ed eventuali anomalie .....	44
4.2	Calcolo delle efficienze di rimozione nei vari stadi .....	52
4.2.1	Depurcal® MG .....	52
4.2.2	Bicarbonato.....	59
4.2.3	Scrubber.....	65
4.3	Calcolo dei parametri del modello .....	69
4.3.1	Depurcal® MG .....	69
4.3.2	Bicarbonato.....	72
5	Ottimizzazione costi.....	75
5.1	Individuazione dei casi di studio .....	76
5.2	Ottimizzazione dell'iniezione dei reagenti nelle condizioni operative medie .....	80
5.2.1	Ottimizzazione portate reagenti.....	80
5.2.2	Ottimizzazione costo reagenti .....	83
5.2.3	Ottimizzazione costo reagenti e prodotti solidi.....	84
5.3	Ottimizzazione dell'iniezione dei reagenti per diverse condizioni operative .....	86
6	Conclusioni.....	88
	Appendice A.....	90
	Appendice B.....	91
	Appendice C.....	113
	Appendice D.....	119
	Appendice E.....	125
	Ringraziamenti .....	129
	Bibliografia .....	130

## Sintesi

Questo studio è mirato ad analizzare ed ottimizzare il consumo dei reagenti solidi impiegati da uno stabilimento di termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani e speciali (Silea S.p.A, presso Valmadrera (LC)), per abbattere le correnti acide trattate nelle due linee fumi multistadio.

Dopo aver scelto quale delle due linee prendere come riferimento, per poi riportare i risultati ottenuti anche sull'altra con opportune correzioni, il lavoro è stato condotto in diverse fasi, e affiancato da un costante confronto diretto con gli ingegneri e i tecnici dello stabilimento.

Una volta preso atto delle normali condizioni di funzionamento dell'impianto, si è proceduto all'esecuzione di test, mirati a quantificare l'efficienza di rimozione dell'acido cloridrico, da parte del bicarbonato di sodio e dell'innovativo sorbente dolomitico, brevettato sotto il nome: Depurcal® MG.

I test sono stati suddivisi in giornate differenti in base al tipo di reattivo da analizzare (e quindi lo stadio) e programmati in modo che permettessero di correlare la conversione dell'HCl alla portata di reagente solido introdotto.

Una volta raccolti i dati, essi sono stati elaborati e filtrati in base a criteri oggettivi, per poi essere analizzati con senso critico, fornendo un quadro completo sulla reale potenzialità dell'impianto. Attraverso l'utilizzo di un opportuno modello è stato possibile caratterizzarlo e individuare la migliore condizione economico-operativa per ognuno dei possibili scenari individuati.

**Parole chiave:** impianto di termovalorizzazione, incenerimento di rifiuti, gas acidi, adsorbimento ad alta temperatura, ottimizzazione dei costi, Depurcal® MG, Bicarbonato

## **Abstract**

This work targets to analyze and optimize the consumption of solid reagents used in a waste to energy plant (Silea S.p.A, located in Valmadrera (LC)), to reduce the acid currents in two flue gases multi-stage lines. Once chosen the reference line, different work stages were conducted, with the cooperation of plant engineers and technicians.

Initially, notes on the plant normal work conditions were taken, and then a series of tests were executed, to quantify the hydrochloric acid removal efficiency, using the sodium bicarbonate and the Depurcal<sup>®</sup> MG, an innovative Dolomite sorbent.

Tests were taken on different days, depending on the used reactive (and the relative stage), in order to correlate the HCl conversion to the solid reagent inserted.

Once collected data, they were processed and filtered, based on objective criteria, analyzing them and providing a realistic view on the effective plant potentiality.

An appropriate model was provided to represent the plant, identifying the best economic and operative condition for each of the possible scenarios made.

**Keywords:** waste to energy plant, waste incineration, acid gas, high temperature adsorption, cost optimization, Depurcal<sup>®</sup> MG, sodium bicarbonate

## Introduzione

La termo-utilizzazione dei rifiuti permette il recupero energetico dallo smaltimento dei prodotti di scarto delle attività umane, con conseguenti ricavi. E' pertanto necessario che i fumi prodotti da tale combustione vengano depurati prima della loro immissione in atmosfera.

I sistemi di trattamento impiegati devono garantire il rispetto dei limiti di Legge sulle emissioni e, allo stesso tempo, essere sicuri, affidabili ed economicamente convenienti.

Lo studio descritto in questo lavoro è stato realizzato presso l'impianto lecchese di termovalorizzazione Silea S.p.A., il quale prevede due linee fumi per l'abbattimento delle correnti inquinanti acide, composte da un sistema d'iniezione di calce idrata magnesiacca (Depurcal® Mg) in caldaia, per il controllo delle emissioni, affiancato al precedente sistema di trattamento dei fumi con bicarbonato di sodio e lavaggio con soda caustica. L'utilizzo combinato di queste tre soluzioni, se ottimizzato, può consentire vantaggi economici e pratici rispetto alla precedente configurazione a due stadi.

Partendo da tali presupposti, obiettivo del presente lavoro di tesi è quindi quello di analizzare e quantificare l'efficacia di abbattimento dei composti acidi di ogni singolo stadio del processo di trattamento fumi, previo un controllo approfondito sul normale stato di funzionamento dell'impianto e una ricerca di eventuali errori di misura derivanti dagli strumenti di campionamento installati sulla linea interessata.

Il tutto ha portato ad effettuare un'analisi tecnico-economica, mirata a ricavare le portate di sorbenti solidi da iniettare, in grado di minimizzare i costi gestionali.

Lo studio è stato articolato in cinque capitoli:

- nel Capitolo 1, viene presentata una panoramica sull'organizzazione generale di un impianto di termovalorizzazione e sulle possibili tecniche utilizzabili per l'abbattimento delle correnti acide;
- nel Capitolo 2, si descrive l'organizzazione impiantistica del termovalorizzatore Silea S.p.A., focalizzando l'attenzione sulle specifiche dei sorbenti solidi utilizzati;
- nel Capitolo 3, è definito il modello utilizzato per prevedere l'efficacia di abbattimento dei gas acidi da parte dei sorbenti solidi utilizzati e le reazioni di adsorbimento coinvolte;

- nel Capitolo 4, viene illustrata l'analisi dell'impianto nelle normali condizioni di funzionamento e il calcolo delle efficienze di rimozione nei vari stadi, portando a ricavare i parametri del modello;
- nel Capitolo 5, è elaborata un'analisi dei costi in base a condizioni operative medie dell'impianto differenti;
- nel Capitolo 6 le conclusioni del lavoro svolto.



## 1 La termovalorizzazione dei rifiuti

L'incenerimento di rifiuti solidi urbani viene abbreviato internazionalmente con l'acronimo MSWI (Municipal Solid Waste Incineration).

La produzione di energia da MSWI è una tecnica molto diffusa avente come obiettivo la riduzione del volume e del rischio che rappresentano gli RSU (Rifiuti Solidi Urbani, acronimo italiano corrispondente a MSW), sequestrando o distruggendo le sostanze potenzialmente pericolose contenute in essi, e contemporaneamente recuperare l'energia inglobata, consentendo la riduzione del consumo dei combustibili fossili e riducendo le emissioni di CO<sub>2</sub>.

L'incenerimento consiste nell'ossidazione diretta dei materiali combustibili contenuti nei rifiuti che sono, in genere, materiali molto eterogenei, composti essenzialmente da minerali, metalli, acqua e sostanze organiche. Quest'ultime, dopo aver raggiunto la propria temperatura di combustione, bruciano producendo anidride carbonica, acqua, anidride solforosa e altri composti. Se il potere calorifico dei rifiuti e l'apporto di ossigeno sono sufficienti, si può ottenere una reazione termica a catena, in fase gassosa, della durata di frazioni di secondo che permette l'autosostentamento della combustione (non richiede l'aggiunta di altri combustibili) e contemporaneamente il rilascio di energia.

### 1.1 Impianto di trattamento

Il layout di un impianto di incenerimento di rifiuti può cambiare in base al tipo di rifiuto trattato e di conseguenza in base alla composizione chimica, fisica e caratteristiche termiche (PCI, umidità, ecc...).

In base all'art. 184, comma 1 del D.Lgs. 152/06 [1] i rifiuti sono classificati secondo l'origine in:

- rifiuti urbani
- rifiuti speciali

I rifiuti speciali a loro volta si dividono in:

- pericolosi
- non pericolosi

I rifiuti industriali ricadono nella categoria dei rifiuti speciali e possono essere pericolosi o meno.

Sono definiti rifiuti urbani secondo il D. Lgs. 152/06, art. 184, comma 2 [1]:

- rifiuti domestici anche ingombranti, provenienti da locali e luoghi adibiti ad uso di civile abitazione;
- rifiuti non pericolosi provenienti da locali e luoghi adibiti ad usi diversi da quelli del primo punto, assimilati ai rifiuti urbani per qualità e quantità;
- rifiuti provenienti dalla pulitura delle strade;
- rifiuti di qualunque natura o provenienza, giacenti sulle strade ed aree pubbliche o sulle strade ed aree private comunque soggette ad uso pubblico o sulle spiagge marittime e lacuali e sulle rive dei corsi d'acqua;
- rifiuti vegetali provenienti da aree verdi, quali giardini, parchi e aree cimiteriali;
- rifiuti provenienti da esumazioni ed estumulazioni, nonché gli altri rifiuti provenienti da attività cimiteriale.

Sono definiti rifiuti speciali in base al D. Lgs. 152/06, art. 184, comma 3 [1]:

- rifiuti da attività agricole e agro-industriali;
- rifiuti derivanti dalle attività di demolizione, costruzione, nonché i rifiuti che derivano dalle attività di scavo, fermo restando quanto disposto dall'art. 184-bis;
- rifiuti da lavorazioni industriali;
- rifiuti da lavorazioni artigianali;
- rifiuti da attività commerciali;
- rifiuti da attività di servizio;
- rifiuti derivanti dalla attività di recupero e smaltimento di rifiuti, i fanghi prodotti dalla potabilizzazione e da altri trattamenti delle acque e dalla depurazione delle acque reflue e da abbattimento di fumi;
- rifiuti derivanti da attività sanitarie;

Infine sono definiti rifiuti pericolosi (D.Lgs. 152/06, art. 184, comma 5 [1]):

- quei rifiuti speciali e quei rifiuti urbani non domestici indicati espressamente come tali con apposito asterisco nel CER (Catalogo Europeo dei rifiuti). Detti rifiuti sono classificati come pericolosi fin dall'origine.

- quelli la cui pericolosità dipende dalla concentrazione di sostanze pericolose e/o dalle caratteristiche intrinseche di pericolosità indicate nei relativi allegati alla parte IV del D.Lgs. 152/2006.

Nonostante ciò, è possibile individuare 4 sezioni comuni ad ogni impianto, come osservabile in Figura 1.1:

- stoccaggio e carico;
- combustione e produzione di vapore;
- trattamento delle emissioni;
- camino.

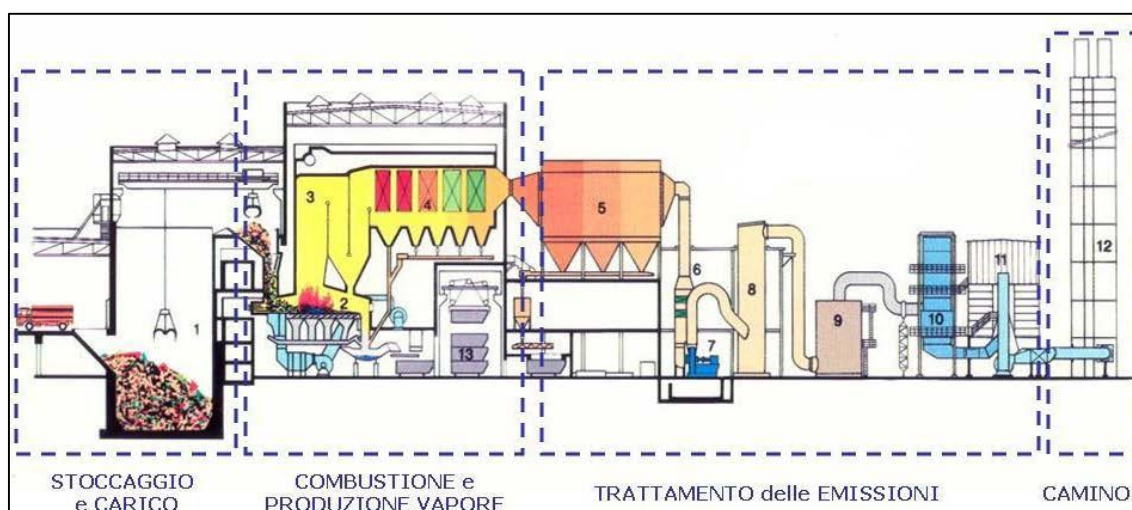


Figura 1.1 – Schema generale di un impianto di termovalorizzazione dei rifiuti

Scendendo più nel dettaglio, ogni sezione è ulteriormente divisibile, permettendo quindi di individuare altri settori comuni.

### 1.1.1 Sezione di ricezione dei rifiuti, accumulo e stoccaggio

I rifiuti in ingresso all'impianto, tramite automezzi o convogli ferroviari, passano attraverso una stazione di pesatura e successivamente vengono accumulati, prima della combustione, in una cosiddetta fossa di stoccaggio. Essendo che la quantità di rifiuti in arrivo all'impianto è molto variabile nel corso della settimana (o nel caso di zone turistiche nel corso dell'anno), la fossa di stoccaggio assolve la funzione di buffer, ossia converte una portata in ingresso altamente variabile in una portata di

uscita costante, in modo tale poter far lavorare la camera di combustione sempre a regime voluto.

La capacità di stoccaggio della fossa è funzione della potenzialità dell'impianto e le sue dimensioni sono progettate in modo tale da garantire un'autonomia gestionale nel caso di inattività dei servizi esterni di raccolta o brevi periodi di arresto dell'impianto. Tale zona è generalmente coperta per evitare la formazione di percolato dovuto alla pioggia e consente di effettuare le operazioni di scarico in un ambiente riparato, mantenuto in leggera depressione mediante aspirazione dell'aria, per evitare la fuoriuscita di polveri ed odori; l'aria aspirata è di norma utilizzata come aria di combustione del processo. Un carroponte movimentata una benna meccanica, solitamente a polipo, che preleva i rifiuti dalla fossa per alimentare il forno, attraverso una tramoggia di caricamento.

### **1.1.2 Sezione di combustione**

È costituita da una camera di ossidazione dove, favorendo il contatto tra aria e rifiuto, viene avviata la reazione di ossidazione.

La camera di combustione può essere realizzata in forme e tecnologie differenti a seconda della tipologia del rifiuto, classificato in base a potere calorifico e caratteristiche chimico-fisiche, di conseguenza, si individuano tre tipologie di camere differenti in base al rifiuto trattato:

- combustori a griglia (fissa o mobile) per rifiuti urbani tal quali o materiale non omogeneo e di diversa pezzatura, con potere calorifico non troppo elevato. Questa tecnologia è collaudata, affidabile, ed ha bassi costi di manutenzione. Le griglie metalliche sono normalmente a gradini formate da barre o rulli paralleli (Figura 1.2). La griglia può essere mobile o fissa e in diverse zone vengono raggiunte differenti temperature che permettono un più graduale riscaldamento. In Figura 1.3 è riportato lo schema di funzionamento di un combustore a griglia. I rifiuti vengono immessi mediante una tramoggia nella parte più alta della griglia, dalla quale uno spintore li fa avanzare verso i gradini inferiori, rivoltandoli, e esponendoli all'aria di combustione insufflata da sotto. Lungo lo sviluppo longitudinale della griglia, i rifiuti subiscono dapprima un processo di essiccamento e successivamente, nella parte centrale della griglia, il materiale essiccato, tramite fenomeni di gassificazione e combustione della componente

organica, viene convertito in una frazione gassosa ed in un residuo solido. Il tempo di permanenza del rifiuto sulla griglia deve essere tale da garantire il completamento delle diverse fasi del processo di combustione, ed in genere compreso tra 30 e 60 minuti. Le scorie residue del processo vengono scaricate dalla parte più bassa della griglia, con opportuni sistemi, in vasche di accumulo a bagno d'acqua, che provvedono anche al loro raffreddamento.

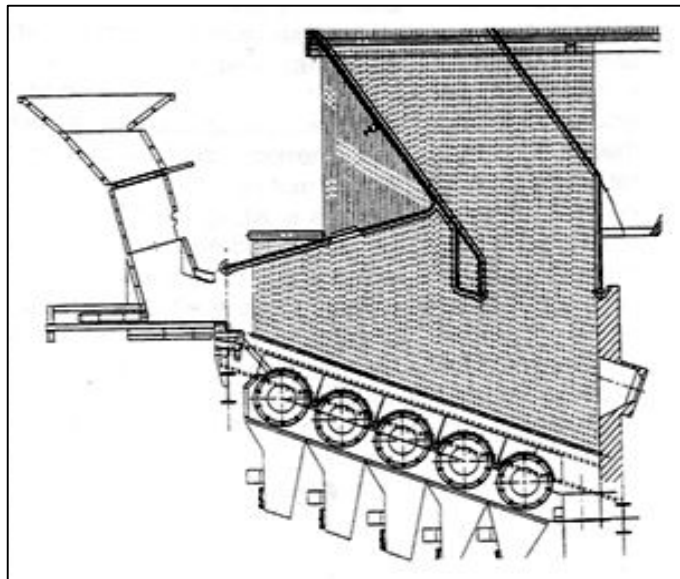


Figura 1.2 - Schema di un combustore a griglia mobile

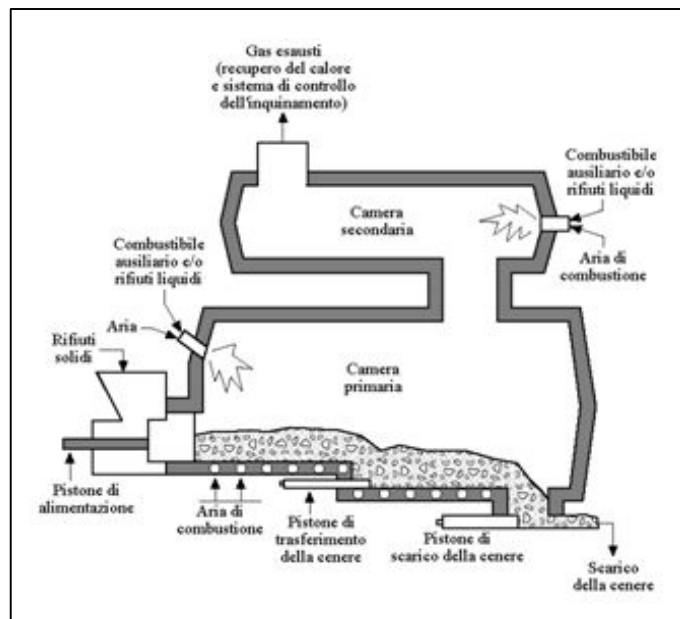


Figura 1.3 - Schema di funzionamento di un combustore a griglia.

- Forni a tamburo rotante per varie tipologie di rifiuti (solidi, liquidi, fanghi e rifiuti ospedalieri), in particolare per quelli industriali. Sono necessari elevati eccessi di aria a causa della cattiva miscelazione dell'aria con il rifiuto, che lo lambisce anziché attraversarlo e, se la temperatura del forno è troppo bassa, bisogna supportare la combustione con combustibile ausiliario. Ha maggiori costi di investimento e un basso rendimento di combustione. Tali sistemi sono costituiti da due camere di combustione: primaria e secondaria. In Figura 1.4 è riportato lo schema di funzionamento. La camera di combustione primaria consiste in un tubo cilindrico costruito in materiale refrattario e inclinato di 5-15°, il cui movimento attorno al proprio asse di rotazione viene trasmesso ai rifiuti favorendone l'avanzamento dalla zona di alimentazione a quella di scarico delle scorie dove, queste ultime, potranno essere raccolte all'esterno. I gas passano invece in una seconda camera di combustione (secondaria), stavolta fissa, necessaria per portare a completamento le reazioni di ossidazione in fase gassosa. Tale tecnologia risulta essere adatta ai casi di trattamento di materiali fisicamente molto eterogenei e aventi basso potenziale calorifico ma, a fronte di una semplicità costruttiva e di una elevata flessibilità per quanto riguarda la tipologia e le caratteristiche dell'alimentazione, i forni a tamburo rotante presentano degli svantaggi legati essenzialmente al ridotto volume della camera di combustione.

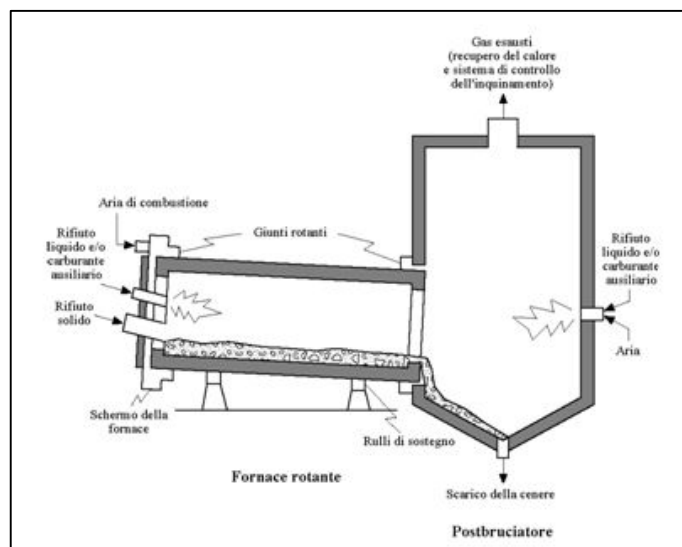


Figura 1.4 - Schema di funzionamento di un combustore a tamburo rotante

- Combustori a letto fluido per frazioni di rifiuti ad alto potere calorifico, come il CDR (combustibile derivato dai rifiuti) o i fanghi di depurazione dei reflui civili. La combustione a letto fluido è ottenuta inviando dal basso un forte getto di aria attraverso un letto di sabbia. Il letto quindi si solleva, mentre le particelle si mescolano. A questo punto vengono introdotti i rifiuti e il combustibile. Il sistema sabbia/rifiuto/combustibile viene mantenuto in sospensione sul flusso di aria pompata e sotto violento mescolamento assumendo in tal modo caratteristiche simil-fluide (da cui il letto fluido). La temperatura del forno è uniforme e controllata, grazie alla presenza di bruciatori ubicati a differenti altezze. Il tempo di ritenzione dei fumi è limitato a pochi secondi, comunque sufficienti per la completa combustione in virtù dell'alta superficie di contatto fumi/rifiuto. Si può operare con bassi eccessi di aria, si ha un miglior controllo degli inquinanti, una elevata efficienza di combustione, una temperatura di esercizio più bassa, buona capacità di smorzare variazioni della composizione del rifiuto, possibilità di operare in discontinuo e minore incombusti nelle ceneri, ma il rifiuto deve avere un elevato potere calorifico, quindi deve essere pretrattato, deve essere omogeneo sia da un punto di vista fisico che chimico, e bisogna evitare impaccamenti e/o rammollimenti delle ceneri.

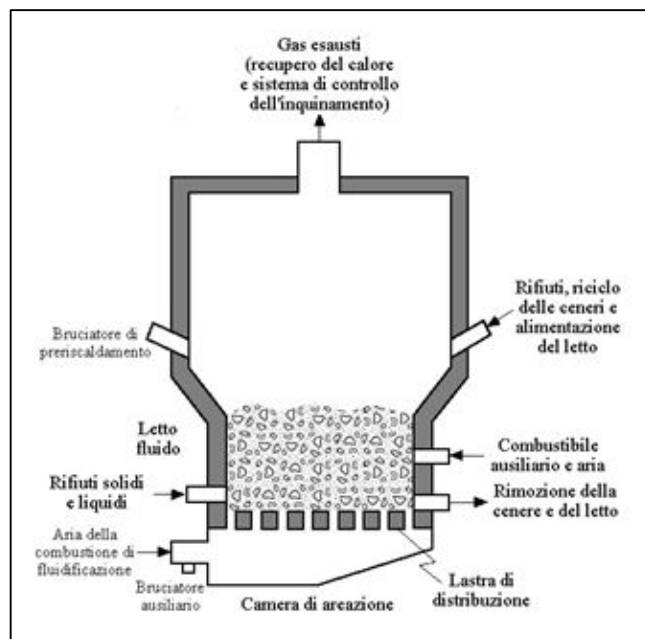


Figura 1.5 - Schema di funzionamento di un combustore a letto fluido

### **1.1.3 Sezione di post-combustione**

In base al D. M. n. 503 del 1997 [2] si rendeva obbligatoria tale sezione, la quale doveva garantire un tempo di permanenza dei fumi di almeno 2 secondi, temperatura di  $950 \div 1200^{\circ}\text{C}$ , velocità di 10 m/s e ossigeno libero dell' almeno 6%, al fine di distruggere al meglio i composti inquinanti.

Nell'attuale decreto n.133 del 2005 [3] scompare la necessità della camera di post-combustione e i gas prodotti devono essere mantenuti alla temperatura di  $850^{\circ}\text{C}$  per almeno due secondi all'interno della camera di combustione in quanto, la presenza di una camera di post-combustione non assicura la distruzione delle diossine, che si riformavano dopo la camera stessa.

### **1.1.4 Sezione di raffreddamento fumi e fase di recupero dell'energia**

L'energia liberata nella camera di combustione può essere utilizzata per diversi scopi, tra cui la produzione di energia elettrica o di energia termica, quest'ultima resa disponibile tramite un fluido termovettore.

I fumi che escono dalla camera di combustione, ad una temperatura di  $900-1000^{\circ}\text{C}$ , vengono inviati alla sezione di recupero termico, nella quale si ha la produzione di vapore surriscaldato a scapito dell'energia termica contenuta nei fumi, che così si raffreddano. Il vapore surriscaldato è poi utilizzato per produrre energia elettrica e/o per il riscaldamento delle zone limitrofe all'impianto.

L'energia elettrica è di qualità più elevata rispetto alla termica, ma il quantitativo prodotto è inferiore quindi, dato che i moderni termovalorizzatori possono produrre elettricità e come sottoprodotto anche energia termica, la scelta ideale risulterebbe la cogenerazione di entrambe le forme energetiche.

Nel D. Lgs. 03/12/2010 n. 205 viene definita l'efficienza termica degli impianti di incenerimento. Per la prima volta, in tale decreto si stabilisce che l'operazione di incenerimento può essere definita un'operazione di recupero solo qualora l'efficienza di recupero sia superiore a dei livelli minimi.

L'efficienza minima richiesta è pari a:

- 0,6 per gli impianti in esercizio ed autorizzati in accordo alla normativa comunicatoria vigente prima del 1 gennaio 2009
- 0,65 per impianti autorizzati dopo il 31 Dicembre 2008



### 1.1.5 Sezione di trattamento fumi

Tale sezione è dedicata al controllo e abbattimento di tutti i composti inquinanti prodotti dall'impianto, in modo tale da rientrare sempre all'interno dei limiti di legge al momento dell'immissione dei fumi in atmosfera.

Quindi i fumi, in genere, seguono il seguente trattamento:

- depolverazione, ossia la rimozione delle polveri e ceneri, effettuata mediante filtri;
- abbattimento dei gas acidi (acido cloridrico, acido fluoridrico e ossidi di zolfo), effettuato mediante l'utilizzo dei metodi descritti al paragrafo 1.1 e 1.2, quindi utilizzando sistemi a umido, secco o semi-secco;
- rimozione degli ossidi di azoto (NO, NO<sub>2</sub>), effettuata mediante iniezione di composti come ammoniaca o urea in un sistema che può essere sia catalitico che non catalitico (SCR o NSCR). I sistemi non catalitici sono più economici rispetto ai SCR ma meno efficaci, inoltre quest'ultimi sono più complessi da gestire e la loro configurazione può variare in base al tipo di catalizzatore scelto;
- monitoraggio delle emissioni.

Da tenere in considerazione che ci sono una serie di altre funzioni da assolvere:

- gestione dei residui della depurazione dei fumi;
- limitazione e trattamento delle acque reflue (provenienti, ad esempio, dal sistema di drenaggio del sito, dal trattamento dei fumi o dallo stoccaggio);
- gestione e trattamento delle scorie e delle ceneri volanti (formatesi in fase di combustione).

## 1.2 Gas acidi

Uno dei principali problemi ambientali connessi al MSWI è la continua immissione di inquinanti nell'atmosfera formatisi durante la combustione, a causa dello svilupparsi di reazioni di combustione secondarie. Tra i vari componenti presenti all'interno della corrente gassosa rilasciata dagli impianti, i composti acidi come HCl, SO<sub>2</sub> e HF sono senza dubbio quelli di maggior interesse a causa del loro elevato impatto ambientale e di conseguenza, i fumi prodotti prima di essere immessi in atmosfera vengono depurati. I sistemi di trattamento impiegati devono garantire il

rispetto dei limiti di Legge sulle emissioni e allo stesso tempo essere sicuri, affidabili ed economicamente convenienti.

I sistemi impiantistici per l'abbattimento dei gas acidi si dividono in:

- processo di rimozione a umido: sistema basato sull'assorbimento; gli effluenti gassosi vengono posti in contatto con un solvente, in genere una soluzione acquosa contenente reagenti basici (ad esempio idrossido di sodio). I prodotti della reazione ottenuti sono in fase acquosa e, di conseguenza, il sistema produce effluenti liquidi.
- processo di rimozione a secco: sistema basato sull'adsorbimento; gli effluenti gassosi vengono posti in contatto con l'agente adsorbente iniettato sotto forma di polvere. Gli agenti adsorbenti più comuni sono la calce e l'idrogeno carbonato di sodio, e i prodotti di reazione sono secchi.
- processo di rimozione a semi-secco (semi-umido): l'agente adsorbente viene iniettato nella corrente gassosa come sospensione o soluzione acquosa concentrata (ad esempio il latte di calce). L'acqua della soluzione evapora quando viene a contatto con i fumi caldi e, di conseguenza, i prodotti di reazione sono secchi.

### 1.2.1 Processo di rimozione a umido

Il processo di rimozione ad umido consiste nell'assorbimento degli inquinanti con acqua, con la possibilità di utilizzare sistemi a spray, a piatti, a riempimento o a Venturi. La differenza sostanziale da un sistema ad un altro è legata alla modalità con cui avviene il contatto tra la fase liquida (acqua) e la fase gas (fumi).

L'acido cloridrico possiede un'elevata solubilità in acqua, per questo molti impianti prevedono un assorbimento puramente fisico con acqua.

Per aumentare l'efficienza del sistema si aggiunge all'acqua una base, chiamata sorbente, contenente sodio, magnesio o calcio, in grado di neutralizzare i composti acidi.

Lo schema impiantistico semplificato di un classico wet scrubber è illustrato in Figura 1.6: i fumi da depurare giungono al reattore di assorbimento dopo essere stati raffreddati e dopo aver attraversato un sistema di abbattimento delle polveri. La corrente gassosa viene introdotta dal basso, aspirata da un ventilatore solitamente posto alla base del camino, e messa in contatto con la miscela reagente che viene spruzzata in controcorrente dall'alto del reattore. Il liquido, ricco di sostanze acide,

viene raccolto sul fondo della torre. Quindi, viene inviato ad un serbatoio di ricircolo dove si separano i fanghi più densi dall'acqua riciclabile contenente sorbente fresco. Una pompa di ricircolo reintroduce la miscela attiva nell'assorbitore, dopo esser stata opportunamente integrata da una portata di reagente nuovo.

Il principale punto a sfavore di tale tecnologia è l'esigenza di un sistema di trattamento dei reflui e delle acque oltre alla necessità di dover preriscaldare la corrente gassosa inviata al camino poiché, in uscita dalla colonna, si ha una temperatura di circa  $40 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$  che risulta essere troppo bassa per consentire una buona fuoriuscita dei fumi.

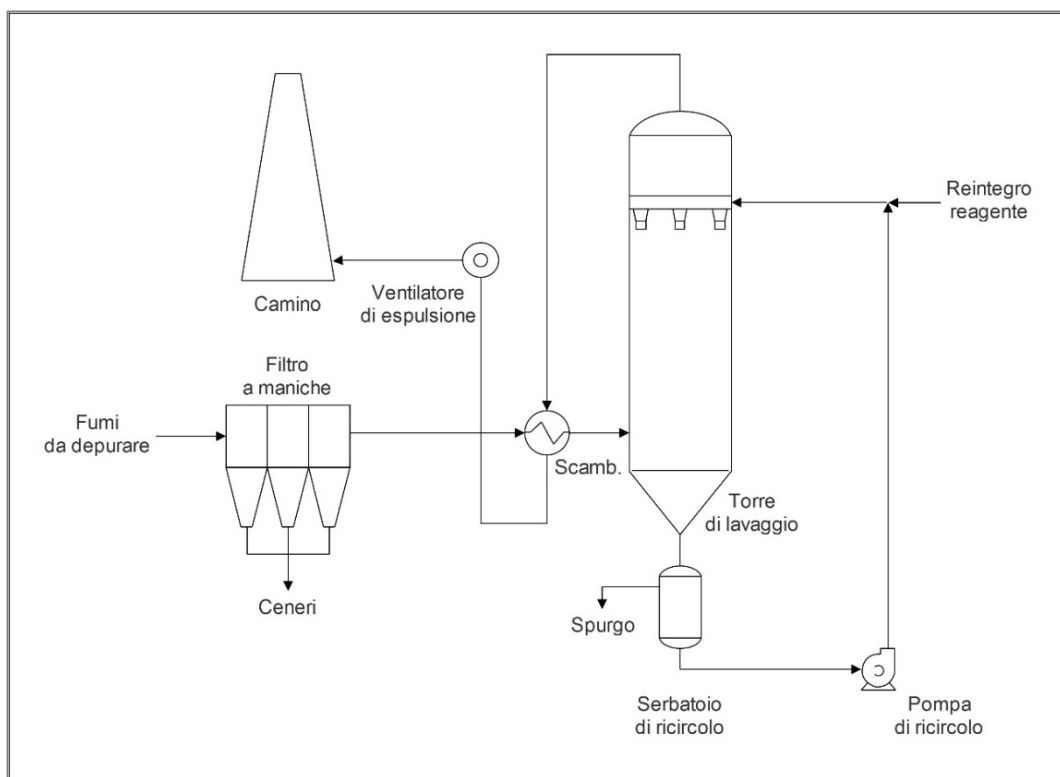


Figura 1.6 - Schema di impianto di rimozione dei gas acidi a umido

### 1.2.2 Processo di rimozione a secco

I processi di rimozione a secco si basano sull'iniezione diretta di reattivi basici, sotto forma di polvere fine attraverso sistemi a coclea o ad aria compressa, nel flusso di fumi in ingresso al reattore di contatto. I composti solidi generalmente utilizzati sono: NaOH, CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{NaHCO}_3$ .

La quantità di sorbente alimentata dipende dalla temperatura e dal tipo di reagente stesso, in base alla propria efficacia di abbattimento. In genere si opera con forte

eccesso di reagente rispetto al valore stechiometrico (200-400%) e la temperatura operativa è maggiore di 140 °C [4].

In Figura 1.7 è riportato uno schema semplificato di tale processo.

Le reazioni di neutralizzazione dei composti acidi comportano la formazione di precipitati salini, come ad esempio NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> e di conseguenza essi possono essere rimossi, assieme a parte del sorbente non reagito, da un sistema di abbattimento delle polveri come filtro a maniche o elettrofiltro.

Sulla base di tali considerazioni, l'impianto è di semplice realizzazione impiantistica e gestionale, la temperatura dei fumi è sufficiente per garantire una buona fuoriuscita di questi ultimi dal camino senza un preriscaldamento, e la corrente residua da trattare è completamente secca.

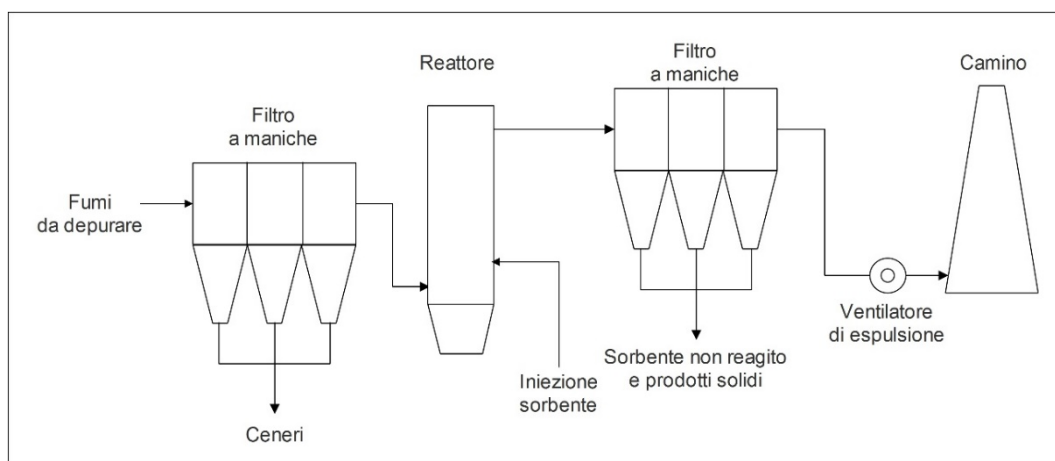


Figura 1.7 - Schema di impianto di rimozione dei gas acidi a secco

Se da un lato un impianto di trattamento a secco permette un risparmio in termini di costo capitale fisso, gestione, manodopera e trattamento reflui, dall'altro bisogna tener in considerazione che il sorbente è più costoso e anche le quantità utilizzate dello stesso sono nettamente maggiori rispetto agli altri metodi.

### 1.2.3 Processo di rimozione a semi-secco (semi-umido)

Generalmente, si utilizza come sorbente l'ossido o l'idrossido di calcio (CaO o Ca(OH)<sub>2</sub>) sotto forma di una soluzione acquosa, il cosiddetto latte di calce.

La quantità di liquido iniettato è inferiore alla quantità che satura i gas di scarico così che l'acqua contenuta nel reagente evapori, ottenendo di conseguenza prodotti

di reazione allo stato solido da poter allontanare dalla corrente gassosa mediante un sistema di rimozione del particolato (es. elettrofiltro o filtro a maniche) [5].

Uno schema semplificato di tale processo è osservabile in Figura 1.8.

I fattori che influenzano la chimica di assorbimento sono principalmente: la temperatura dei fumi, la concentrazione degli inquinanti e la dimensione media delle gocce.

Per la costruzione del reattore può essere impiegato un materiale meno costoso rispetto ai sistemi ad umido, per via dei minori problemi di tenuta e corrosione, inoltre, essendo che le temperature operative della corrente gassosa sono di 160-120°C in ingresso e di 80-65°C in uscita non è necessario preriscaldarla prima di inviarla a camino.

Il punto debole di tale soluzione impiantistica è decisamente l'utilizzo di un sorbente più costoso rispetto al sistema ad umido.

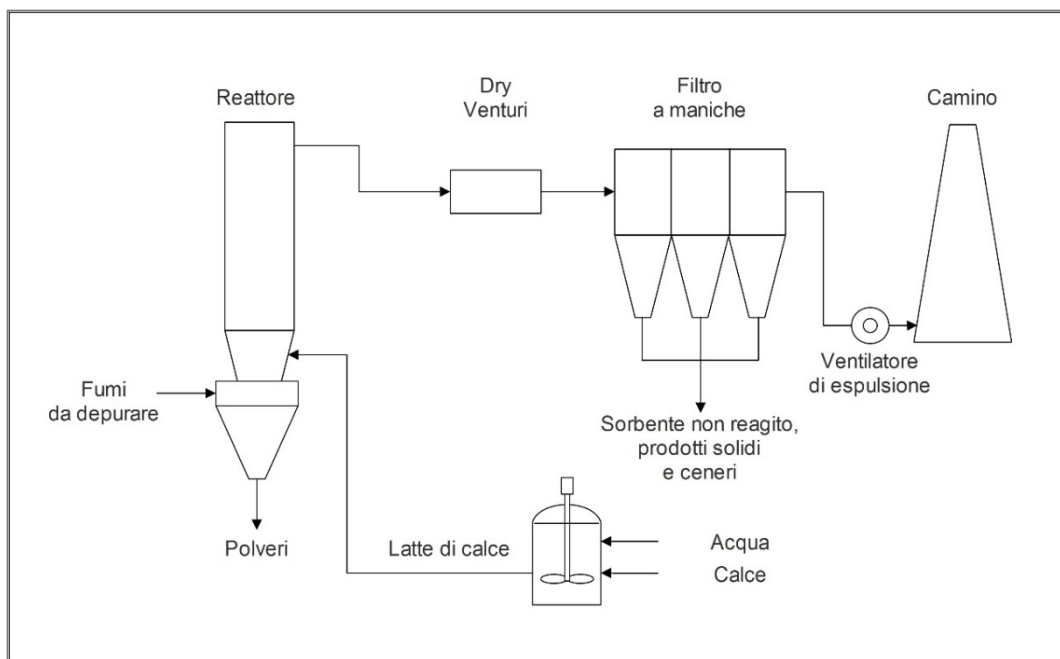


Figura 1.8 - Schema di impianto di rimozione dei gas acidi a semi-secco

La situazione italiana relativa all'incenerimento dei rifiuti è orientata verso l'impiego di soluzioni per l'abbattimento dei gas acidi della tipologia a secco, tali da evitare la produzione di acque reflue da sottoporre ad ulteriori trattamenti, e caratterizzate da costi d'investimento minori, a scapito di un più marcato consumo di reagenti (rispetto alle soluzioni a umido o a semi-secco). Si può scegliere di utilizzare

due stadi di trattamento a secco dei fumi in serie, processo emergente sempre più applicato poiché si hanno elevate prestazioni rispetto ai limiti restrittivi della normativa vigente sulle emissioni inquinanti (direttiva 2010/75 / UE, 2010) e una relativa semplicità di gestione dei prodotti di reazione in quanto solidi.

## 2 Descrizione dell'impianto

Precedentemente è stata descritta una linea generica di trattamento rifiuti e fumi, ma, dato che ogni impianto può svilupparsi in maniera differente, è necessario inquadrare nello specifico quello a cui si fa riferimento: Silea S.p.A..

Capire come si sviluppa il layout dell'impianto di termovalorizzazione di rifiuti aiuta a comprendere meglio anche come e quanto incide un determinato stadio di abbattimento sulla corrente acida in ingresso ad esso, in quanto quest'ultima, sarà meno carica o più carica di inquinanti in base alla posizione dello stadio di riferimento rispetto agli altri ed in base al rifiuto trattato.

### 2.1 Informazioni generali

Silea S.p.A. (Società Intercomunale Lecchese per l'Ecologia e l'Ambiente per Azioni), il cui capitale sociale è detenuto totalmente dai comuni, è l'azienda di riferimento della provincia di Lecco per quanto riguarda la gestione dei rifiuti.

La società nasce il 1° Luglio 1995 a seguito della trasformazione, ai sensi della legge 142/90, del preesistente Consorzio Intercomunale Eliminazione Rifiuti Solidi, costituito nei primi anni '70.



*Figura 2.1 - Impianto di termovalorizzazione Silea S.p.A. (Valmadrera -LC)*

L'impianto di termovalorizzazione rifiuti è attualmente strutturato su 2 linee di incenerimento, Linea 1 e Linea 3, di cui una completamente nuova (Linea 3), entrata in funzione nel 2006 (con la fermata, l'anno successivo della Linea 2), mentre la Linea 1 completamente ristrutturata nel biennio 2006-2008.

L'impianto è autorizzato a incenerire rifiuti urbani, rifiuti speciali assimilabili agli urbani e rifiuti ospedalieri.

Le due linee di termovalorizzazione sono costituite da due forni a griglia con caldaie di recupero termico e linee fumi separate, che terminano in altrettanti camini di espulsione affiancati.

Le linee fumi si articolano sostanzialmente in una prima parte a secco, con iniezione di bicarbonato di sodio, seguita da uno stadio catalitico SCR, e da una parte a umido (torre di lavaggio con iniezione di soluzione di acqua e soda). Al termine di quest'ultima sezione, i fumi sono avviati al camino, mentre le acque di spurgo delle torri di lavaggio sono trattate in apposito impianto di depurazione. La conformazione delle linee fumi è tale da garantire in ogni momento emissioni al camino estremamente limitate, di gran lunga inferiori ai limiti autorizzativi.

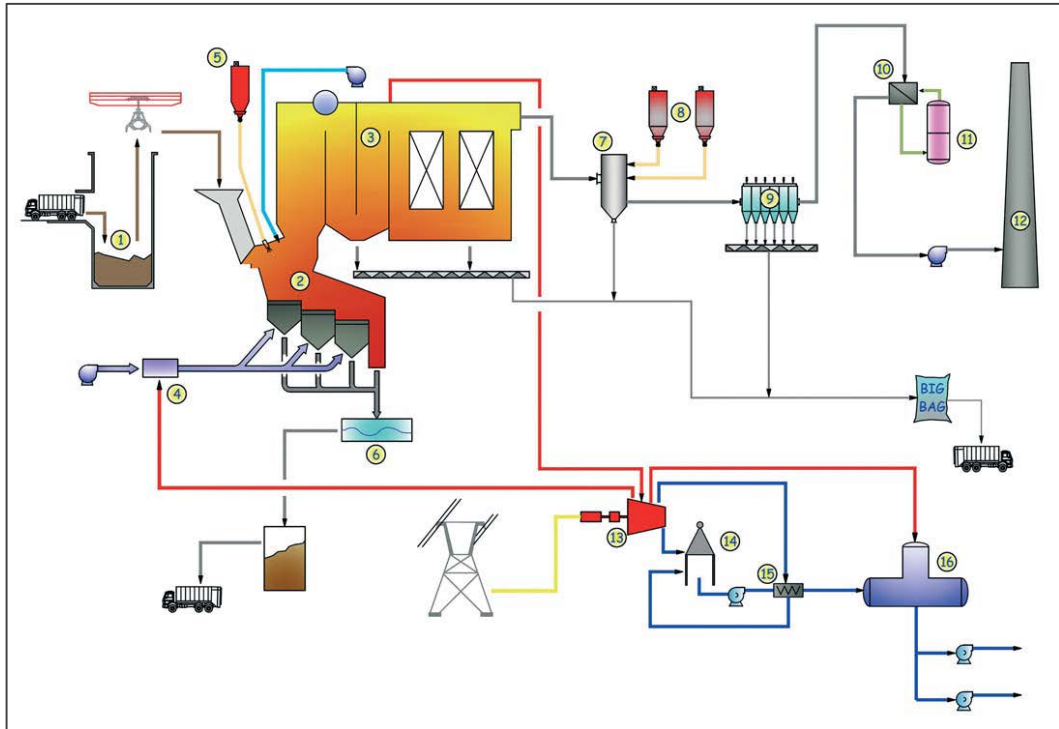
Poiché nel corso degli anni le continue variazioni delle caratteristiche merceologiche dei rifiuti hanno comportato la presenza nei fumi di combustioni di concentrazioni sempre crescenti di composti acidi (in particolare HCl, SO<sub>2</sub> e HF), Silea S.p.A. e il Gruppo UNICALCE hanno condotto, di comune accordo, una sperimentazione sulla Linea 1 e 3, testando e poi integrando, l'innovativo prodotto Depurcal<sup>®</sup> MG nelle caldaie di entrambe le linee.

La Linea 1 e la Linea 3 hanno capacità orarie rispettivamente di 6 t/h e 9,5 t/h di rifiuto.

In dettaglio, l'impianto di trattamento rifiuti Silea S.p.A. si può separare in quattro aree di competenza differenti (Figura 2.2):

- trattamento rifiuti;
- trattamento fumi;
- impianto di trattamento acque reflue;
- sistema di controllo distribuito e monitoraggio emissioni





**Legend**

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| 1 Waste pit                                  | 9 Baghouse filter       |
| 2 Furnace (moving grate)                     | 10 Gas/gas exchanger    |
| 3 Boiler                                     | 11 Scrubber             |
| 4 Air preheater                              | 12 Stack                |
| 5 Urea silo                                  | 13 Turbo-generator      |
| 6 Slag extractor                             | 14 Air-cooled condenser |
| 7 Reactor                                    | 15 LP exchanger         |
| 8 Activated carbon silo and bicarbonate silo | 16 Deaerator            |

Figura 2.2 - Schema generale dell'impianto Silea S.p.A

### 2.1.1 Trattamento rifiuti

Il percorso di trattamento rifiuti è stato studiato e progettato per convertire l'energia termica, derivante dalla combustione dei rifiuti, in energia elettrica, rispettando le norme di legge.

I rifiuti destinati all'incenerimento vengono trasportati con camion dai luoghi di raccolta all'impianto di smaltimento di Valmadrera (LC), per poi essere trattati facendoli passare attraverso delle sezioni specifiche dell'impianto.

- Fossa di stoccaggio rifiuti: comune ad entrambe le linee, è realizzata in calcestruzzo a tenuta d'acqua con capacità a raso pari a 2450 m<sup>3</sup>. Alla quota di 8 m dal fondo, vi sono otto portoni dotati di semaforo e di apertura

automatica, tramite un sistema sensibile all'avvicinamento dell'automezzo, che permettono lo scarico dei rifiuti in fossa. Un blocco automatico interviene impedendo l'eventuale scontro fra la benna di carico, in fase di movimento, e l'apertura dei portelloni. I rifiuti vengono caricati all'interno dei forni mediante l'utilizzo di due carroponti (uno dei quali è tenuto come riserva in caso di guasto) dotati di benna a polipo, con portata al gancio di 6 tonnellate.

- Impianto di movimentazione automatico dei rifiuti sanitari: è costituito da un elevatore, che porta i carrelli contenenti i rifiuti in quota, e da una navetta, che aggancia il carrello e lo svuota, rovesciandone il contenuto direttamente in tramoggia, su comando diretto del gruista.
- Griglia di combustione a gradini mobili: l'avanzamento dei rifiuti in camera di combustione è ottenuto con il movimento alternato, avanti ed indietro, dei gradini della griglia, azionati da pistoni idraulici, che consente inoltre il rimescolamento dei rifiuti stessi. Ogni griglia è dotata di relativa tramoggia per l'alimentazione dell'aria primaria di combustione e per l'evacuazione delle ceneri sotto griglia. Un comando indipendente ne regola i movimenti, in modo da poter variare lo spessore dello strato di materiale combustibile, adattandolo alle necessità del processo ed alla tipologia del materiale stesso.
- Camera di combustione: il design e il dimensionamento sono stati studiati in modo da prevenire la formazione di fusioni di scorie o ceneri sulle pareti laterali e sulla volta, oltre a limitare la presenza degli incombusti nelle scorie, e completare al meglio la combustione dei fumi.
- Camera di post-combustione: assicura una temperatura di 850°C, un livello di ossidazione pari a 6% di O<sub>2</sub> libero ed un tempo di permanenza di almeno 2 secondi che permettano la distruzione dei composti organici presenti negli effluenti della combustione. La camera di post-combustione, anch'essa rivestita di materiale refrattario, è dotata di bruciatori ausiliari, posizionati in corrispondenza del primo canale di caldaia, che entrano in funzione automaticamente se la temperatura scende al di sotto della soglia impostata a DCS, in modo da garantire sempre la temperatura minima di legge;
- Evacuazione scorie: le scorie e le ceneri provenienti dalla griglia di finitura e dal sottogriglia vengono scaricate in una vasca riempita di acqua allo scopo di essere raffreddate. Un nastro trasportatore metallico a piastre

provvede in modo continuo al loro trasporto, sollevandole fino al piano di scarico della fossa scorie. Per effettuare il caricamento delle scorie, sugli automezzi sono presenti due carroponi bitrave, uno di riserva all'altro, con portata al gancio di 4,5 tonnellate, dotati di benna oleodinamica di tipo bivalve. La zona di carico dei mezzi si trova in un'area coperta e pavimentata, per evitare possibili contaminazioni del suolo.

- Ciclo termico e produzione di energia: il recupero energetico dalla termoutilizzazione dei rifiuti sfrutta il calore sensibile dei fumi di combustione per produrre vapore surriscaldato in un generatore di vapore a recupero. Il vapore surriscaldato prodotto viene utilizzato principalmente per il funzionamento del turboalternatore e per alcuni servizi ausiliari, tra i quali il riscaldamento degli edifici. Il vapore prodotto viene addotto alle tubazioni dalle quali, nel caso di turbina in marcia, viene direttamente ed integralmente prelevato per l'alimentazione della turbina a vapore, che provvede ad azionare l'alternatore per la produzione di energia elettrica. La turbina installata è a condensazione e si compone da una ruota ad azione tipo "Curtis", dotata di 44 stadi di palette a reazione.

### **2.1.2 Trattamento fumi**

Il percorso di trattamento fumi è necessario affinché i gas prodotti dalla combustione di rifiuti contengano valori di inquinanti al di sotto dei limiti di legge, in modo tale da proteggere l'ecosistema circostante.

La depurazione dei fumi, sia nella Linea 3 che nella Linea 1, si sviluppa in 4 fasi, di seguito descritte, e schematizzate nei diagrammi a blocchi in Figura 2.3:

- ricircolo fumi in camera di combustione;
- depurazione chimico-fisica nella sezione a secco;
- sistema DeNOX - DeDIOX SCR;
- depurazione chimica nello scrubber ad umido.

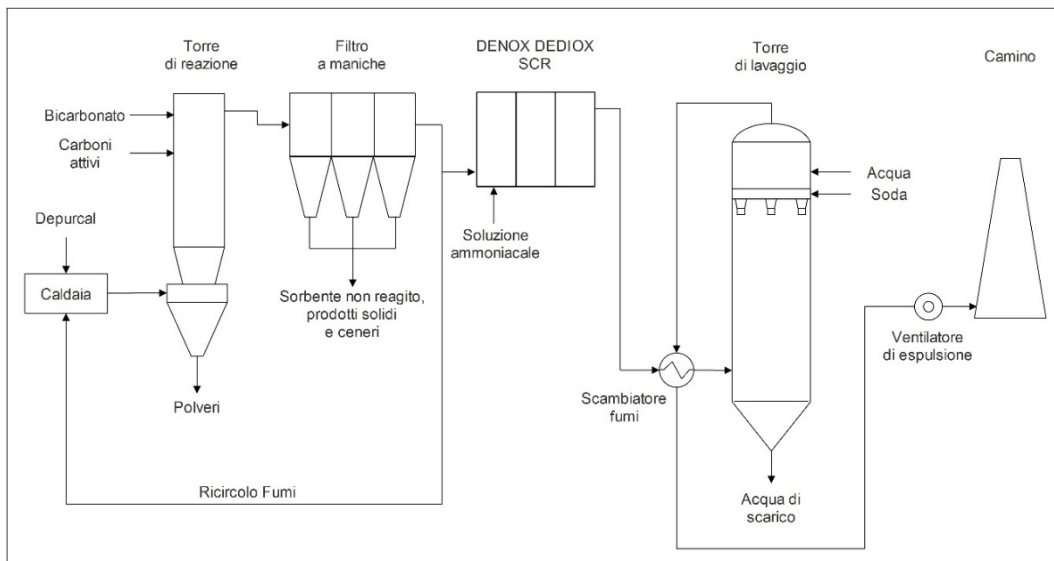


Figura 2.3 - Percorso trattamento fumi Silea S.p.A.

- Depurazione a secco: i fumi in uscita dalla caldaia a recupero entrano in un reattore ove viene iniettato bicarbonato di sodio e carbone attivo in polvere. Il tempo di permanenza prima di giungere al filtro a maniche è di circa 2 secondi. Il filtro è costituito da più celle interne, che funzionano indipendentemente. E' infatti possibile escludere una cella per interventi manutentivi sulle maniche o sul corpo del filtro, senza dover interrompere l'attività di filtrazione. La pulizia delle maniche avviene invece con il filtro in funzione, ad opera di getti di aria compressa, secondo la tecnica del "pulse-jet" con valvole "full immersion". Le polveri sono raccolte in tramogge riscaldate e convogliate con sistemi meccanici e pneumatici fino ai silos di stoccaggio. L'iniezione dei reagenti è effettuata tramite trasporto pneumatico, ed il bicarbonato viene precedentemente macinato allo scopo di ottenere una granulometria omogenea. La regolazione del dosaggio del bicarbonato è impostata in base al tenore di HCl, misurato in continuo nei fumi a camino.
- Sistema DeNOx – DeDIOX CATALITICO SCR: l'azienda, nell'ambito della direttiva IPPC che ha ispirato la Autorizzazione Integrata Ambientale, ha ritenuto opportuno installare un sistema DeNOx – DeDIOX, allo scopo di contenere al massimo le emissioni sia degli ossidi di azoto che, soprattutto, dei microinquinanti. Il sistema scelto utilizza un reattore catalitico per l'abbattimento delle diossine, dei furani e degli ossidi di azoto,

correntemente chiamato SCR (Selective Catalytic Reduction). La sezione DeNO<sub>x</sub>-DeDiox è posizionata tra il filtro a maniche e la torre di lavaggio, in modo da garantire un funzionamento a temperature ottimali senza la necessità di un ulteriore preriscaldamento dei fumi.

- Depurazione ad umido dei fumi: la torre di lavaggio fumi della Linea 3 è uno scrubber monoblocco bistadio, composta da una sezione di quenching, uno stadio acido ed uno stadio basico. Nello stadio inferiore della torre, i fumi sono messi in contatto con una soluzione il cui pH è mantenuto in fase leggermente basica, grazie all'immissione di soda, in modo da consentire la neutralizzazione degli acidi alogenidrici residui. L'acqua viene opportunamente ricircolata in base alla misura in continuo del pH. La torre installata sulla Linea 1 è del tipo monostadio e realizzata in vetroresina. Entrambe le torri di lavaggio sono dotate di corpi di riempimento in materiale plastico contenente particelle di carbone attivo, brevetto ADIOX<sup>®</sup>, che consentono l'assorbimento dei microinquinanti organici clorurati e la cattura all'interno del materiale plastico, garantendo l'annullamento dell'eventuale effetto memoria caratteristico delle parti rivestite con ebanite. Gli spurghi in uscita dalle torri di lavaggio fumi sono alimentati in continuo all'impianto di trattamento acque esistente.
- Camino: alto 55 m, è costituito da una struttura che raggruppa tre canne singole, realizzate con camicia interna in acciaio tipo Corten, strato di coibentazione isolante in lana di roccia e camicia esterna in acciaio autoportante. Attualmente la terza canna esistente non è utilizzata.

### 2.1.3 Impianto di trattamento acque reflue

Le acque provenienti dalle torri di lavaggio e dalla fossa di spegnimento delle scorie sono convogliate in un impianto di depurazione chimico-fisico (annesso al termovalorizzatore) per il loro trattamento. Poiché le acque reflue presentano caratteristiche chimico-fisiche differenti a seconda della parte dell'impianto da cui provengono, (caratterizzate da un pH acido, se derivanti dalle torri di lavaggio e, al contrario, da un pH basico se provenienti dalla fossa di spegnimento scorie), occorre che queste siano ben miscelate. Per ovviare a questo problema, si utilizza un serbatoio di equalizzazione della capacità di 50 m<sup>3</sup>, dove i diversi tipi di acqua vengono raccolti. L'acqua raggiunge poi il decantatore, una vasca della capacità di 220 m<sup>3</sup>, dalla

caratteristica forma a tronco di cono rovesciato. I fiocchi che si formano dalle reazioni chimiche dovute agli additivi, si depositano sul letto della vasca sotto forma di fanghi che, grazie all'utilizzo di un raschiatore a ponte, vengono convogliati al centro del decantatore, da dove vengono estratti per essere immessi nella filtropressa e, successivamente, stoccati in un apposito container. L'acqua, depurata dai metalli pesanti, esce dalla vasca di decantazione per tracimazione e, con l'ausilio di una pompa, è spinta nella vasca di neutralizzazione, in cui, se necessario, viene affinata la regolazione del pH. Questo è l'ultimo stadio di depurazione: l'acqua reflua è successivamente immessa nel collettore del depuratore consortile gestito dalla società Idrolario.

#### **2.1.4 Sistema di controllo distribuito e monitoraggio emissioni**

Il sistema di controllo distribuito (DCS) supervisiona il funzionamento dell'impianto, gestendo tutte le procedure di conduzione, allarme, avviamento e fermata. Il sistema è costituito da interfacce operatore dotate di 3 pc con doppio display da 20.1" e una stazione di ingegneria con singolo display. Gli operatori verificano il corretto funzionamento dell'impianto tramite il sistema, il quale provvede a fornire gli allarmi in caso di guasto o di scostamento dalle normali condizioni di esercizio.

Per quanto riguarda il sistema di monitoraggio emissione (SME) è composto da:

- analizzatori FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Spettroscopia IR in trasformata di Fourier), che eseguono il monitoraggio nei gas prelevati a camino, tramite una sonda ed una linea riscaldata, delle concentrazioni di CO, CO<sub>2</sub>, COT, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> e O<sub>2</sub>;
- opacimetro ad estinzione per la misurazione della concentrazione di polveri;
- misuratore di portata e pressione.

Alla base del camino è installata la cabina contenente la strumentazione di monitoraggio delle emissioni gassose in ottemperanza al D. Lgs. 133/2005 [3] e al D.D.U.O 1024/2004 [6].

In particolare le concentrazioni di HCl, SO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> vengono utilizzate dalla logica impostata a DCS che provvede tra l'altro al dosaggio automatico dei reagenti.

I dati forniti dal sistema di monitoraggio emissioni sono replicati in continuo su un pc con monitor dedicato in sala controllo, in modo da consentire una conduzione dell'impianto nel pieno rispetto dei limiti di legge.

Per consentire il monitoraggio dell'impianto da parte dell'Ente di controllo, è attivo un collegamento tramite applicativo web che permette la visualizzazione e il salvataggio dei dati acquisiti dallo SME.

In conformità alla prescrizione prevista in autorizzazione, la società ha provveduto all'installazione, al collaudo ed alla validazione dei campionatori diossine tipo AMESA su entrambe le linee di incenerimento.

## 2.2 Caldaia (Depurcal® MG)

A seguito delle dovute sperimentazioni, per migliorare l'abbattimento dei gas acidi, la società Silea S.p.A. ha deciso di adottare il sorbente solido Depurcal® MG, idrossido dolomitico micronizzato, da iniettare direttamente nelle caldaie della Linea 1 e 3.

Il prodotto è un sorbente dolomitico (ad alto contenuto in magnesio) sviluppato per essere iniettato sotto forma di polvere secca nei forni di combustione o nelle caldaie dei termovalorizzatori ad una temperatura compresa tra gli 800-1400°C.

Tale sorbente è una miscela composta da idrossido di calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), idrossido di magnesio ( $\text{(MgOH)}_2$ ) e ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ). L'ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ) è preferibilmente presente in quantità tale che il rapporto tra il peso di ossido di magnesio ( $\text{MgO}$ ) e il peso totale della idrossido di calcio e idrossido di magnesio ( $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ ) sia nell'intervallo di 0,15÷0,40 e ancor più preferibilmente nell'intervallo di 0,22÷0,38 [7].

Il rapporto in peso tra Mg e Ca varia nell'intervallo 0,58-÷0,63. Tipicamente sono presenti impurezze, quali, ad esempio, Si, Al e Fe in quantità inferiori allo 0,5÷0,3 % (espressa come somma dei tre) e un quantitativo di acqua legata possibilmente nell'intervallo del 18-22% in peso [7].

Il procedimento di preparazione del Depurcal® MG si articola nelle seguenti fasi [7]:

- calcinazione della roccia dolomitica formata da  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  ad una temperatura compresa tra 900-1100 °C, ottenendo un mix di ossido di calcio-magnesio;

- eliminazione di tutte le particelle aventi dimensioni inferiori a 2 mm e particelle aventi dimensioni superiori a 25 mm dalla miscela appena ottenuta;
- idratazione della miscela, mettendola in contatto con una soluzione acquosa al fine di modificare la superficie specifica;
- macinazione del mix ossido idrato.

Il precursore (composto non sottoposto a trattamento termico) presenta una distribuzione granulometrica che riduce gli effetti di sinterizzazione che, tipicamente, si riscontrano quando gli adsorbenti in polvere sono utilizzati per il controllo degli agenti inquinanti in sistemi di trattamento ad alte temperature di effluenti gassosi.

La distribuzione granulometrica del precursore ha un indice  $D_{50}$  inferiore a 25  $\mu\text{m}$ , più preferibilmente tra 10 e 12  $\mu\text{m}$ , e un indice  $D_{90}$  che va da 60 a 70  $\mu\text{m}$  [8]. Gli indici  $D_{50}$  e  $D_{90}$  indicano rispettivamente le dimensioni delle particelle corrispondenti al 50% e 90% della curva cumulativa della distribuzione granulometrica delle particelle del sorbente [7].

L'area specifica, misurata secondo il metodo B.E.T. (metodo "multipoint" 6 punti di rilevamento) è maggiore di 20-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ; per valori di superficie specifica superiori, l'efficacia del processo di neutralizzazione degli inquinanti è maggiore e può raggiungere valori nella grandezza di 70  $\text{m}^2/\text{g}$ . Il volume totale dei pori ( $\text{BJH}_{\text{tot}}$ ), misurato mediante desorbimento di azoto e calcolato con l'ipotesi di pori aventi una geometria cilindrica secondo il metodo BJH, è superiore a 0,07  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferibilmente compresa tra 0,07-0,10  $\text{cm}^3/\text{g}$  [7].

Una volta che la composizione assorbente viene introdotta nell'effluente gassoso caldo (a temperature superiori a 800 °C con valori ottimali compresi tra 900°C e 1000°C [7]), è in grado di neutralizzare efficacemente le sostanze inquinanti, in particolare composti solforati come  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e acidi alogenidrici (per esempio, HF, HCl e HBr).

La miglior sezione in cui iniettare la composizione assorbente risulta essere la caldaia di recupero, in quanto le temperature degli effluenti gassosi e i livelli di turbolenza sono tali da poter ottenere una efficace neutralizzazione degli inquinanti. Inoltre, al fine di avere una più efficace azione di controllo delle emissioni, bisogna garantire un tempo di contatto con la massa gassosa pari ad almeno 2 secondi, con valori ottimali tra 8-10 secondi [7].



Dalle prove sperimentali [7] è emerso che il sorbente dolomitico in seguito all'attivazione termica è soggetto a modifiche fisiche che causano un aumento della superficie specifica (BET) e un aumento del volume dei pori. Tale modifica è favorita, in particolare, dalla presenza di magnesio che, durante l'attivazione termica, può agire come agente strutturante, impedendo il crollo della porosità e favorendo la diffusione degli inquinanti all'interno delle particelle di sorbente, con un conseguente aumento delle rese di depurazione. Si ritiene, inoltre, che tale effetto è accentuato quando il magnesio è presente nel sorbente in forma di ossido (MgO).

In definitiva l'uso del Depurcal<sup>®</sup> MG contribuisce alla:

- preneutralizzazione ad alta temperatura degli inquinanti acidi (HCl, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HF), processo che, riducendo il carico medio di acidi in uscita caldaia e livellandone i picchi temporanei, alleggerisce il lavoro della successiva linea fumi e consente di ridurre il dosaggio di bicarbonato di sodio al filtro a maniche;
- modificazione della struttura delle scorie di caldaia per la presenza del magnesio che, combinandosi con i prodotti depositatisi in caldaia, ne innalza il punto di fusione; le scorie restano più friabili e più facilmente rimovibili con i normali sistemi di pulizia presenti (martelletti, soffiatori, ecc.);
- riduzione dei fenomeni di corrosione di parti critiche dell'impianto (principalmente i fasci tubieri) in seguito alla minore acidità media nei fumi e dell'incrementata alcalinità residua delle ceneri leggere.

### 2.3 Filtro a maniche (Bicarbonato)

L'idrogeno carbonato di sodio (NaHCO<sub>3</sub>) è risultato essere un valido sostituto dell'idrossido di calcio in quanto, pur essendo un reagente più costoso della calce idrata, ha però rendimenti di abbattimento maggiori [9].

Il prodotto viene iniettato a secco nei fumi, a valle dell'ultima sezione di recupero energetico e prima dello stadio di depolverazione finale; tale sistema di abbattimento è chiamato NEUTREC<sup>®</sup> ed è stato messo a punto dalla multinazionale belga Solvay. Il bicarbonato di sodio (NaHCO<sub>3</sub>), a temperature superiori ai 130 °C, si trasforma pressoché istantaneamente in carbonato di sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), liberando nel contempo acqua (H<sub>2</sub>O) ed anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) [10]. Questo rilascio di sostanze in fase gassosa produce due effetti principali:

- la molecola di carbonato di sodio appena formatasi è fortemente porosa;
- il bicarbonato di sodio trasformandosi in carbonato, disponibile per le successive reazioni di neutralizzazione, subisce una naturale riduzione in peso.

Di conseguenza l'elevata porosità della molecola di carbonato fa sì che la sua reattività nei confronti degli acidi sia molto grande e, la riduzione del peso del reagente, porta ad una prima diminuzione del contenuto in polveri iniettate nella corrente gassosa riducendo il quantitativo di prodotti di reazione (da avviare a smaltimento o recupero).

La reazione di decomposizione del bicarbonato di sodio avviene, fino a temperature attorno ai 600 °C, quindi è applicabile a correnti gassose aventi temperatura compresa tra i 130 °C ed i 600 °C [10].

La dimensione commerciale del bicarbonato di sodio è compresa tra i 100÷150 µm, ma, generalmente, viene ulteriormente macinato in situ per ridurne il diametro fino a 30÷40 µm, prima dell'iniezione nella linea fumi.

## 2.4 Scrubber (Soda)

Il processo di assorbimento prevede la presenza di un inquinante in fase gassosa che deve essere trasferito alla fase liquida, in modo da depurare la corrente di fumi.

La corrente di fumi da depurare viene lavata in una colonna in cui viene inviata una soluzione basica non corrosiva, sicura e facilmente smaltibile. La corrente liquida è molto più abbondante rispetto alla portata minima, il lavaggio è molto efficace ed elimina anche le polveri residue.

Generalmente, si preferisce utilizzare delle colonne di assorbimento a riempimento, così come nel nostro caso (paragrafo 2.1.2), in modo tale da avere basse perdite di carico.

Lo scrubber utilizzato in impianto e riportato in Figura 2.4, è composto da due stadi: uno stadio acido e uno basico.

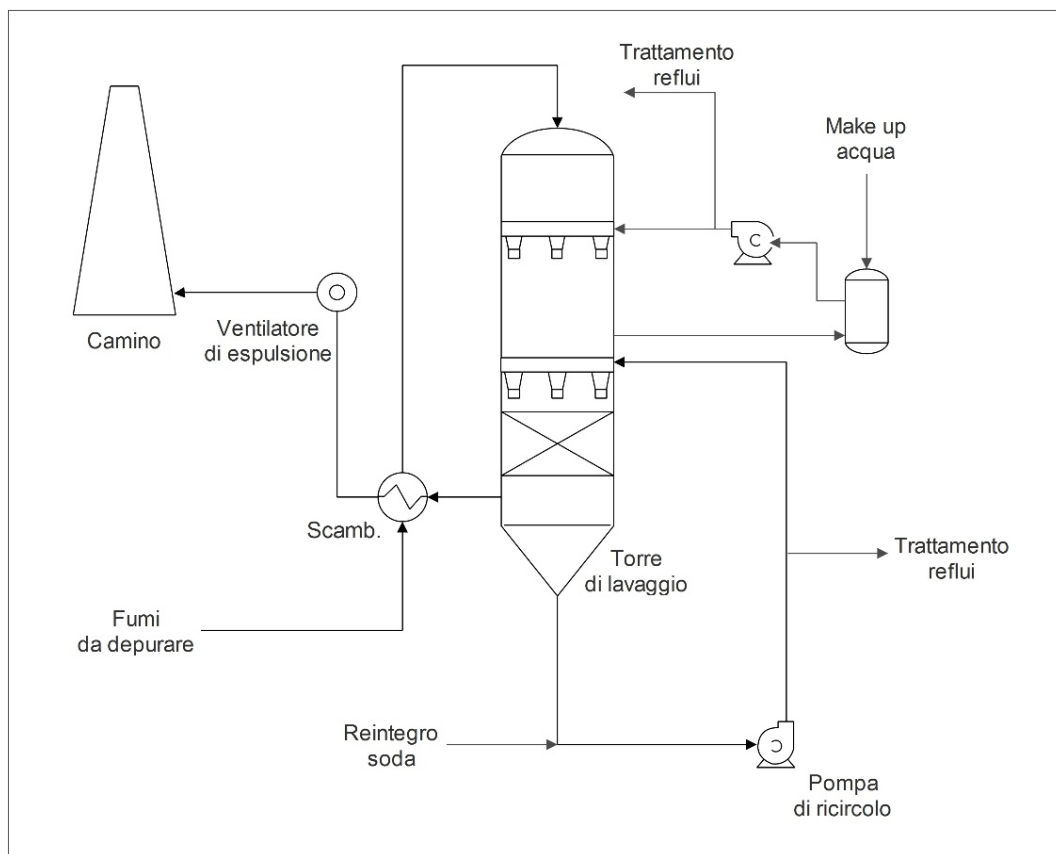


Figura 2.4 - Scrubber a doppio stadio utilizzato nell'impianto Silea S.p.A

Il primo stadio è mirato principalmente all'abbattimento di HCl e HF, in quanto sono acidi molto solubili in acqua, nel secondo stadio, invece, grazie all'iniezione di soda, viene garantito l'abbattimento dell'SO<sub>2</sub>, oltre alla diminuzione ulteriore della concentrazione dei due composti precedenti [11].

La soda caustica (NaOH) è più costosa di altri reattivi, quali Ca(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ecc., ma è molto più efficace e con bassa produzione di scorie solide [9].

L'ipotesi alla base di tale operazione [12] è che sia valida la teoria dei due film, ossia che le resistenze allo scambio di materia siano tutte concentrate all'interfaccia e, sfruttando l'analogia tra scambio termico e scambio di materia, si ha che la quantità di materia scambiata è pari a:

$$N = k_{og} \cdot A \cdot \Delta y_{ml} \quad 2.1$$

dove

$\Delta y_{ml}$  =  $\Delta y$  medio logaritmico

$A$  = superficie di scambio

$k_{og}$  = coefficiente di scambio globale

La forza motrice massima disponibile si ha nel caso di reazione irreversibile, istantanea, che avviene all'interfaccia e con un piano di reazione fisso.

Nel caso di assorbimento con reazione chimica, la resistenza al trasferimento di materia può essere legata alla reazione chimica oppure al trasferimento di materia per flusso convettivo. Per determinare quale dei due fenomeni ne governa il trasferimento deve essere valutata la velocità relativa tramite un valore adimensionale detto numero di Hatta ( $Ha$ ) [12].

Se “ $Ha$ ” è basso, allora la reazione chimica è lenta e, quindi, risulta essere l'elemento controllante; viceversa, se “ $Ha$ ” è grande, allora il trasferimento di materia per flusso convettivo è il controllante.

### 3 Modellazione

Il caso-studio considerato nelle seguenti sezioni consiste in un sistema di trattamento a secco a due stadi, più un sistema di trattamento a umido. I sorbenti solidi utilizzati sono il Depurcal<sup>®</sup> MG nel primo stadio (caldaia) e il carbonato acido di sodio (bicarbonato) nel secondo (torre di reazione e filtro a maniche).

Le reazioni principali che si sviluppano facendoli reagire con i gas acidi sono note dall'analisi di letteratura e verranno descritte in dettaglio nei paragrafi successivi.

In generale, i sistemi di rimozione degli agenti inquinanti acidi a secco richiedono un elevato eccesso di reagente rispetto alle tecnologie a umido e semi-secco, determinando la presenza di elevate quantità di sorbente non reagito nelle polveri da smaltire dai filtri a maniche; di conseguenza, si determina un significativo aumento dei costi di gestione, in particolar modo se il sistema di trattamento a secco è a due stadi. Per tale motivo, l'ottimizzazione della gestione dei sistemi di trattamento dei gas di combustione è cruciale.

Studiando le reazioni tra gas acidi e sorbenti solidi, si può stabilire una correlazione tra l'efficienza di rimozione dei gas acidi e le condizioni di processo. L'approccio proposto [13] consiste nell'analizzare i dati di funzionamento dell'impianto di termovalorizzazione dei rifiuti esistente, e utilizzare una correlazione che permetta di mettere in relazione l'efficienza di rimozione con le condizioni di processo. Permettendo la calibrazione del modello con dati di funzionamento, si possono individuare le condizioni ottimali di processo che consentano di minimizzare i costi operativi.

#### 3.1 Descrizione del modello

Per ottimizzare un processo di abbattimento di gas acidi, si possono utilizzare modelli empirici basati su dati di funzionamento dell'impianto.

Per definizione [14], la conversione ( $\chi_i$ ) di un gas acido  $i$ -esimo (es: acido cloridrico, anidride solforosa o acido fluoridrico) è calcolabile tramite l'eq.3.1:

$$\chi_i = \frac{\dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out}}{\dot{n}_{i,in}} \quad 3.1$$

dove “ $\dot{n}_{i,in}$ ” e “ $\dot{n}_{i,out}$ ” sono rispettivamente la portata molare di inquinante in ingresso e in uscita dalla sezione di riferimento.

Un altro importante parametro da introdurre è “ $rs$ ”, ossia il rapporto tra la portata di sorbente effettivamente immesso nel sistema espressa in moli e il rispettivo valore stechiometrico, ossia la quantità teorica di sorbente necessaria se si volesse rispettare la stechiometria delle reazioni coinvolte, quindi ne segue l’eq.3.2:

$$rs = \frac{\dot{n}_{in,eff}}{\dot{n}_{in,stec}} \quad 3.2$$

Il modello proposto [13] per correlare la conversione del gas acido ( $\chi$ ) al rapporto stechiometrico del reagente solido ( $rs$ ) si basa su una correlazione semplificata espressa nell’eq.3.3, validato sulla base di una scala ridotta di dati e poi verificato controllando la sua capacità di riprodurre i dati di impianto [15] [14]:

$$\chi_{i,j} = \frac{rs_j^{a_{i,j}} - rs_j}{rs_j^{a_{i,j}} - 1} \quad 3.3$$

“ $rs$ ” è il rapporto tra la portata di sorbente effettiva in moli ed il rispettivo valore stechiometrico, e “ $a$ ” è il parametro regolabile che deve essere determinato per ogni reazione di neutralizzazione [13]. L’andamento che ci si aspetta utilizzando tale modello è riportato in Figura 3.1.

Il pedice “ $i$ ” e “ $j$ ” si riferiscono rispettivamente al gas acido “ $i$ -esimo” e al reagente “ $j$ -esimo”.

Si nota che maggiore è il valore di “ $a$ ” per un dato valore di “ $rs$ ” e maggiore sarà l’efficienza di rimozione “ $\chi$ ” inoltre, si osserva che diminuendo la quantità di reagente iniettato, fino ai valori nell’intorno del valore stechiometrico, la conversione del reagente solido diminuisce di efficacia, facendo sì che la curva si allontani dal massimo valore teorico mentre, quando si è in forte eccesso di reagente, la curva tende asintoticamente alla conversione completa dell’inquinante.

La velocità con la quale la curva tende al valore teorico è funzione dell’esponente “ $a$ ”; infatti, a valori estremamente elevati di tale parametro, corrisponde una curva molto prossima a quella relativa a una conversione completa per qualunque valore

dell'eccesso di reagente utilizzato, viceversa, per “ $a$ ” pari a 1, la conversione risulta nulla ovunque.

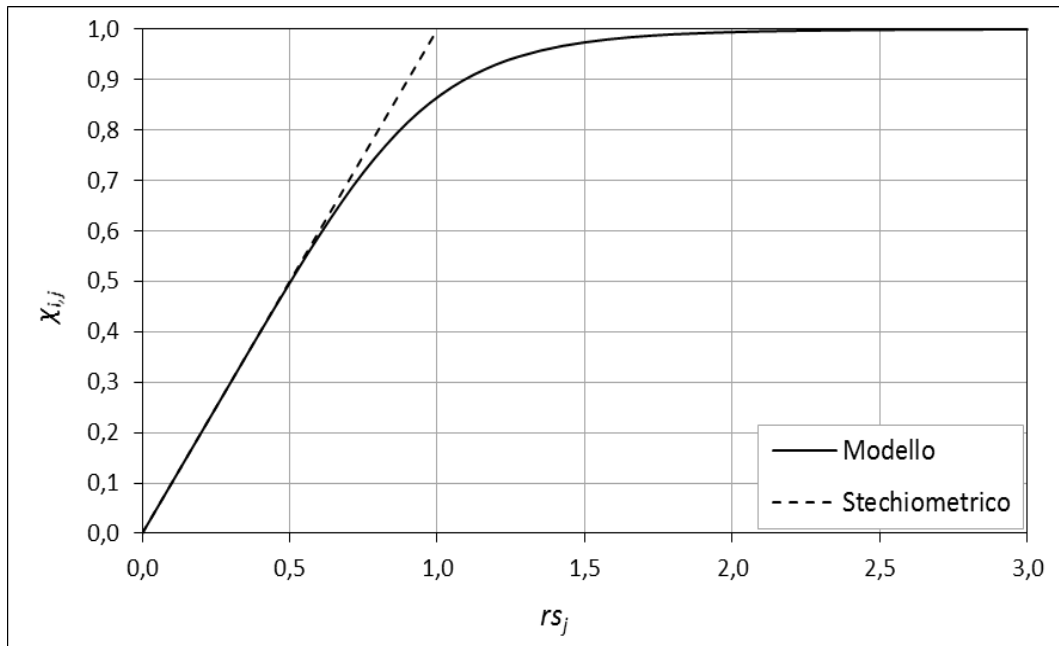


Figura 3.1 - Andamento della conversione ( $\chi$ ) in funzione di “ $rs$ ” utilizzando il modello espresso con l’eq. 3.3

La conversione di ogni reazione (per entrambi i modelli) risulta essere funzione solo di un singolo parametro, che tiene conto di tutte le proprietà e condizioni operative effettivamente coinvolte nelle reazioni e, pertanto, per poter prevedere correttamente le prestazioni operative del processo, il modello deve essere tarato con i dati dell’impianto preso in esame.

Il modello è stato determinato sulla base di studi precedenti [15] e a seguito di un’analisi dei dati relativi alle reazioni di cloruro di idrogeno e biossido di zolfo con bicarbonato di sodio [10].

I risultati ottenuti hanno evidenziato che il modello risulta essere molto adatto per correlare la conversione del gas acido rispetto rapporto stechiometrico del reagente solido [13].

Anche il Depurcal® MG, come il bicarbonato di sodio, è un reagente solido che determina, seppur con meccanismi differenti, reazioni solido-gas della stessa tipologia del bicarbonato e, quindi, è ragionevole pensare che tale modello è applicabile anche con questo innovativo prodotto.

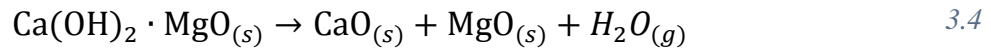
### 3.2 Reazioni di abbattimento del Depurcal® MG

Il reagente Depurcal® MG è costituito da idrossido di calcio e ossido di magnesio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgO}$ ) che, introdotto in post-combustione, grazie alle sue particolari caratteristiche si attiva velocemente.

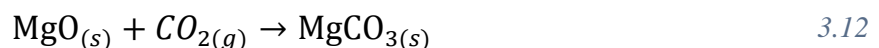
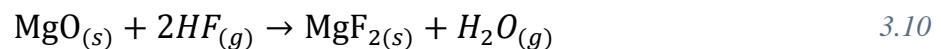
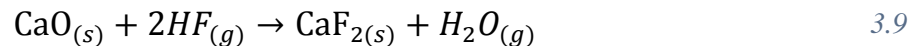
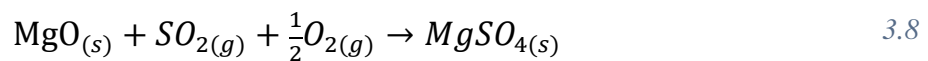
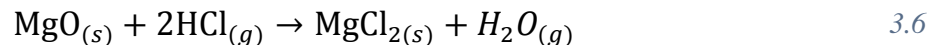
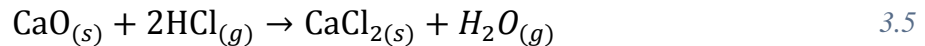
L'aumento della superficie specifica consente di incrementare sensibilmente la capacità di neutralizzazione delle componenti acide e, la perdita di acqua, porta inoltre ad una riduzione di peso rispetto al prodotto tal quale.

I meccanismi di reazione che intervengono nella chimica di adsorbimento del sorbente si possono suddividere in due fasi:

- attivazione del sorbente, in cui la calce idrata magnesiaca segue la reazione di deidratazione termica (eq. 3.4):



- reazioni di adsorbimento dei gas acidi, in cui gli ossidi di calcio e di magnesio reagiscono con l'acido cloridrico (eq. 3.5-3.6), anidride solforosa (eq. 3.7-3.8), acido fluoridrico (eq. 3.9-3.10) e con l'anidride carbonica (eq. 3.11-3.12) ottenendo come prodotti i rispettivi sali:



La capacità di assorbimento del Depurcal® MG è legata alla degradazione termica degli idrossidi di cui è composto, in ossidi, che promuove lo sviluppo di una struttura porosa.



L'idrossido di calcio da solo subisce degradazione termica in ossido di calcio a temperature superiori ai 400 °C, ma qualsiasi eventuale aumento della superficie, dovuto a tale reazione, è contrastata da un effetto di sinterizzazione, che riduce significativamente la reattività del sorbente [16].

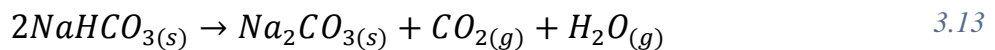
Il diverso comportamento del Depurcal® MG, che non risente della sinterizzazione anche a temperature di 900-1000 °C, può essere attribuita alla presenza di MgO, che sembrerebbe non partecipare direttamente allo sviluppo delle reazioni di adsorbimento ma agisce soltanto come agente strutturante, impedendo il collasso della struttura porosa [8].

### 3.3 Reazioni di abbattimento del bicarbonato

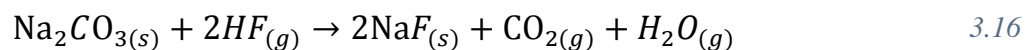
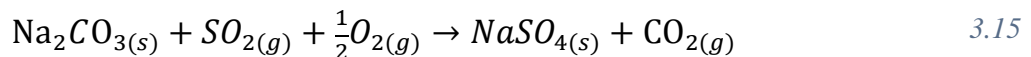
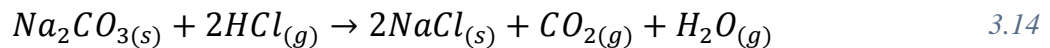
Le reazioni bicarbonato-acidi avvengono in fase solido-gas e portano alla formazione di sali di sodio. Le reazioni principali che si verificano quando il processo NEUTREC® viene applicato alla depurazione di fumi provenienti dalla termodistruzione di rifiuti solidi urbani ed industriali e da una serie di altri processi industriali in temperatura, sono le reazioni di neutralizzazione di HCl, SO<sub>2</sub> ed HF.

Anche in questo caso i meccanismi di reazione che intervengono nella chimica di adsorbimento del sorbente si possono suddividere in due fasi [10]:

- attivazione del sorbente, in cui il bicarbonato segue la reazione di decomposizione termica trasformandosi in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e liberando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (eq. 3.13):



- reazioni di adsorbimento dei gas acidi:



Per migliorare l'efficacia del processo il bicarbonato, prima della sua iniezione nei gas da depurare, viene macinato: la macinazione, unitamente alla porosità dovuta alla liberazione di acqua ed anidride carbonica, porta ad un reagente avente

un'elevatissima superficie specifica, estremamente reattivo nei confronti degli acidi contenuti nei fumi [10].

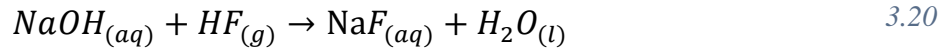
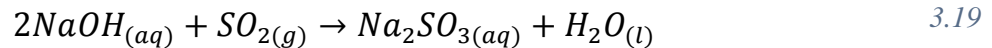
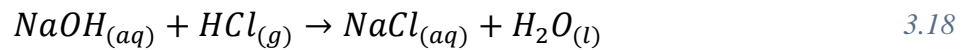
### 3.4 Reazioni di abbattimento nello scrubber

L'abbattimento dei gas acidi tramite assorbimento con reazione chimica utilizzando la soda caustica (NaOH), porta alla formazione di sali solubili in acqua.

La soda si presenta in masse cristalline solide che, in soluzione acquosa, tende a dissociarsi secondo la reazione 3.17:



Ne segue che la soluzione acquosa, a contatto con una corrente di fumi derivante da combustione di rifiuti, determina le seguenti reazioni di neutralizzazione:



trasferendo l'inquinante dalla fase gassosa alla fase acquosa.

La temperatura operativa è compresa tra i 100 e i 60 °C.

## 4 Analisi dati di impianto

L'obiettivo di tale studio è quello di voler ottimizzare entrambe le linee dell'impianto ma, essendo molto simili tra loro e, dato che dalla Linea 3 si possono ricavare più informazioni (grazie ad un numero maggiore di strumenti di misura installati su di essa), si procede dapprima all'ottimizzazione di quest'ultima, per poi riportare i risultati con eventuali correzioni sulla Linea 1.

La Linea 3 ha una potenzialità di incenerimento di 9,6 t/h (PCI del rifiuto 10450 kJ/kg), suddiviso tra RSU (Rifiuti Solidi Urbani), ROT (Rifiuti Ospedalieri Trattati) e RSA (Rifiuti Solidi Assimilabili a urbani).

Per effettuare una valutazione dell'andamento dell'impianto, sono stati presi in considerazione i dati raccolti mediante rilievi da DCS e SME durante i test pianificati nel corso delle giornate 22/07/2015 e 29/09/2015. Tali test sono stati mirati ad accertare l'allineamento dei tre strumenti di misura installati sulla Linea 3 e verificare la risposta del sistema all'arresto e alla ripresa dell'iniezione di Depurcal® MG in caldaia.

Una volta verificato lo stato di funzionamento della linea si è proceduto ad eseguire una serie di test, che ha permesso di stabilire le efficienze di rimozione nei vari stadi di abbattimento degli inquinanti acidi.

Prima di illustrare i dati relativi alla Linea 3, è necessario tenere in considerazione che le tipologie di rifiuti e i rapporti delle quantità degli stessi alimentati al forno, influenzano significativamente i risultati in termini di carico inquinante nei fumi grezzi e, di conseguenza, il consumo di reagenti. Tali risultati sono maggiormente influenzati dalla presenza di rifiuti speciali assimilabili di origine urbana e, in misura più ridotta, dai rifiuti ospedalieri, pertanto, risulta molto importante avere un buon miscelamento dei rifiuti durante tutta la durata dei test.

Le concentrazioni dei composti, misurate dagli FTIR, sono elaborate e registrate dallo SME<sup>1</sup>, mentre tutte le variabili di processo provengono dal DCS che spesso sono controllate automaticamente tramite valori di  $HCl_{eq}$ .

I punti di misura dei 3 FTIR installati sulla Linea 3, come mostrato in Figura 4.1, sono rispettivamente:

- Processo, installato all'uscita caldaia

---

<sup>1</sup> Lo SME registra i dati solo ed esclusivamente in ora solare, mentre il DCS tiene conto anche del periodo in cui è in vigore l'ora legale; è necessario far allineare le due misure aggiungendo quindi un'ora ai dati registrati dallo SME (questo perché quando sono state fatte le prove era in vigore l'ora legale).

- Backup, installato tra l'uscita del filtro a maniche e l'ingresso dell'SCR (dopo il punto di iniezione dell'ammoniaca)
- Camino

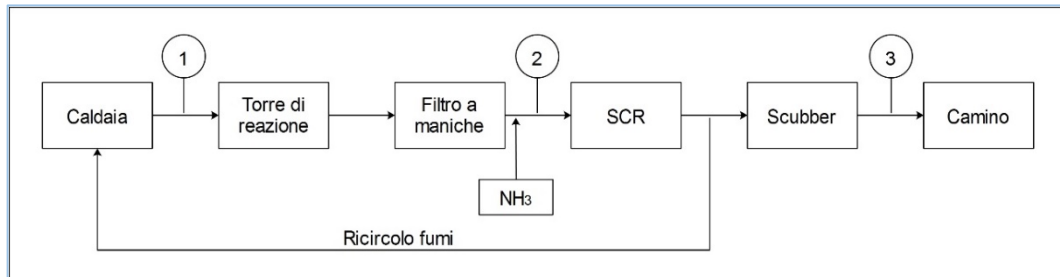


Figura 4.1 - Schema a blocchi della Linea 3; i numeri indicano rispettivamente il punti di campionamento: 1.Processo, 2.Backup, 3.Camino

Lo FTIR di Backup (2) presente sulla Linea 3 è stato installato di recente rispetto agli altri due (processo e camino).

La scelta del punto di campionamento è stata dettata dalla presenza di un bocchello libero, utile per il posizionamento della sonda, nella zona di interesse; di conseguenza, la sonda è stata installata dopo il punto di iniezione dell' $\text{NH}_3$  e per la precisione: iniezione di  $\text{NH}_3$ , sonda, bypass SCR, SCR, ricircolo dei fumi (vedi anche Figura 4.1).

I dati che vengono forniti dallo strumento (come per quelli di processo e camino) sono in  $\text{Nm}^3$ , g.s., 11 %  $\text{O}_2$ , ma c'è anche la possibilità di ottenerli tal quali.

Per una corretta interpretazione dei dati è molto importante tenere in considerazione per quali range di valori di misura lo strumento è certificato (Appendice A).

#### 4.1 Verifica condizioni operative medie ed eventuali anomalie

Come precedentemente detto, le giornate del 22/07/2015 e 29/09/2015 sono state dedicate all'accertamento dell'allineamento dei tre strumenti di misura installati sulla Linea 3, e a verificare la risposta del sistema all'arresto e alla ripresa dell'iniezione di Depurcal<sup>®</sup> MG.

In entrambe le giornate sono state ripetute le seguenti prove:

- test 1 (bypass scrubber): l'obiettivo è quello di verificare l'allineamento tra le misure registrate dallo FTIR di backup (in Figura 4.1 indicato con 2,

installato tra il filtro a maniche e SCR) e quelle registrate a camino (indicato con 3). Tale procedura si basa sul bypass temporaneo dello scrubber, in modo da non avere abbattimento dei gas acidi tra i due punti di campionamento e per un breve intervallo di tempo, contemporaneamente al bypass dello scrubber, viene deviato anche il flusso dell'SCR, per essere certi che quest'ultimo non interferisca sulla misura della concentrazione dei gas acidi;

- test 2 (arresto bicarbonato): lo scopo è quello di verificare l'allineamento delle misure registrate dallo FTIR installato all'uscita della caldaia (processo indicato con 1) con quello installato a monte dell'SCR (backup). Tale procedura si basa sull'arresto temporaneo dell'iniezione di bicarbonato a monte del filtro a maniche (FAM), in modo da non avere abbattimento dei gas acidi tra i due punti di campionamento. Allo stesso tempo, è necessario forzare la pulizia del filtro per rimuovere la torta di particolato depositata sulle maniche, in quanto il bicarbonato presente continuerebbe ad assorbire i gas acidi;
- test 3 (arresto Depurcal<sup>®</sup> MG): mirato a verificare i tempi di risposta del sistema all'arresto e all'avvio dell'iniezione del Depurcal<sup>®</sup> MG in caldaia. La procedura si basa sull'arresto temporaneo dell'iniezione di Depurcal<sup>®</sup> MG, in modo da osservare la durata dell'intervallo durante cui la concentrazione di gas acidi dovrebbe aumentare. Per evitare di avere abbattimento dei gas acidi da parte del Depurcal<sup>®</sup> MG depositato in caldaia, è necessario forzare la pulizia di surriscaldatori, evaporatori ed economizzatori. Successivamente, si riavvia l'iniezione di Depurcal<sup>®</sup> MG e si osserva la durata del periodo necessario per avere una riduzione della concentrazione dei gas acidi.

Di seguito si riportano i risultati generali mentre in Appendice B il dettaglio dei test effettuati il giorno 29/09/2015, che ha conclusioni del tutto analoghe alla giornata del 22/07/2015.

## Verifica allineamento FTIR del 29/09/2015

Nella giornata del 29/09/2015 i test sono stati sviluppati nel seguente ordine:

### ***Test 1: bypass scrubber***

- 13:05 Bypass scrubber;
- 13:20 Bypass SCR;
- 13:40 Reinserimento SCR;
- 14:00 Reinserimento scrubber

### ***Test 2: arresto bicarbonato***

- 13:12 Alzato il pH della torre da 3 a 4 (per prevenire un aumento delle emissioni)
- 13:47 Abbassato set-point Depurcal<sup>®</sup> MG da 1300 a 800 HCl<sub>eq</sub>
- 14:02 Fermata iniezione bicarbonato
- 14:23 Forzatura pulizia maniche (abbassato il set-point per la fine della pulizia da 160 a 90 mm<sub>H2O</sub>)
- 14:34 Inizio terzo ciclo di pulizia

### ***Test 3: arresto Depurcal<sup>®</sup> MG***

- 17:03 Fermato Depurcal<sup>®</sup> MG
- 17:28 Avviata sequenza pulizia con martelli
- 18:15 Fine pulizia
- 18:25 Avviato Depurcal<sup>®</sup> MG

Procedendo con l'analisi, sono emersi diversi fattori che saranno poi tenuti in considerazione nelle fasi successive.

Facendo riferimento alla Figura 4.2, in cui è indicato con il tratteggio rosso la durata dell'intervallo di bypass dell'SCR e in grigio quello dello scrubber, la concentrazione di HCl misurata dagli FTIR di Backup e camino, quando si bypassa l'SCR, non risulta essere allineata.

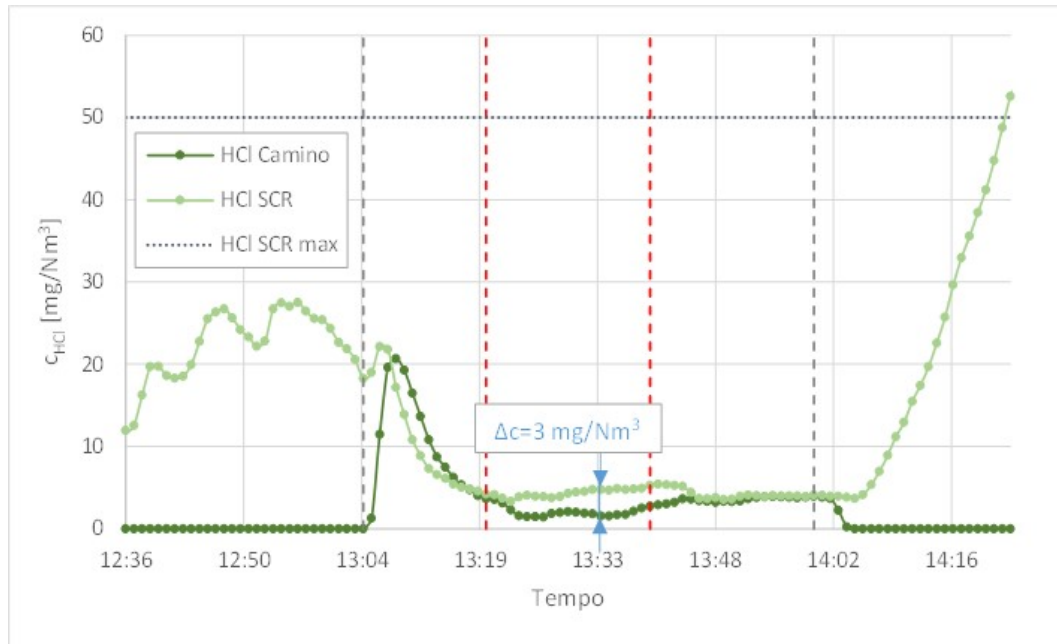


Figura 4.2 - Confronto tra le concentrazioni di HCl misurate dallo FTIR di backup (installato a monte dello scrubber) e da quello a camino. Nel grafico è riportata la concentrazione massima per cui è calibrato lo FTIR di backup (Appendice A) e la differenza di misura  $\Delta c$ .

È stato notato inoltre che, bypassando lo scrubber, il sistema in automatico inietta più bicarbonato per un certo periodo (Figura 4.3), per poi tornare ad essere controllato dalle misure di  $\text{HCl}_{\text{eq}}$  a processo e a camino, determinando un'elevata conversione dell' $\text{SO}_2$ . Analoga situazione si ha al momento del reinserimento dello stesso.

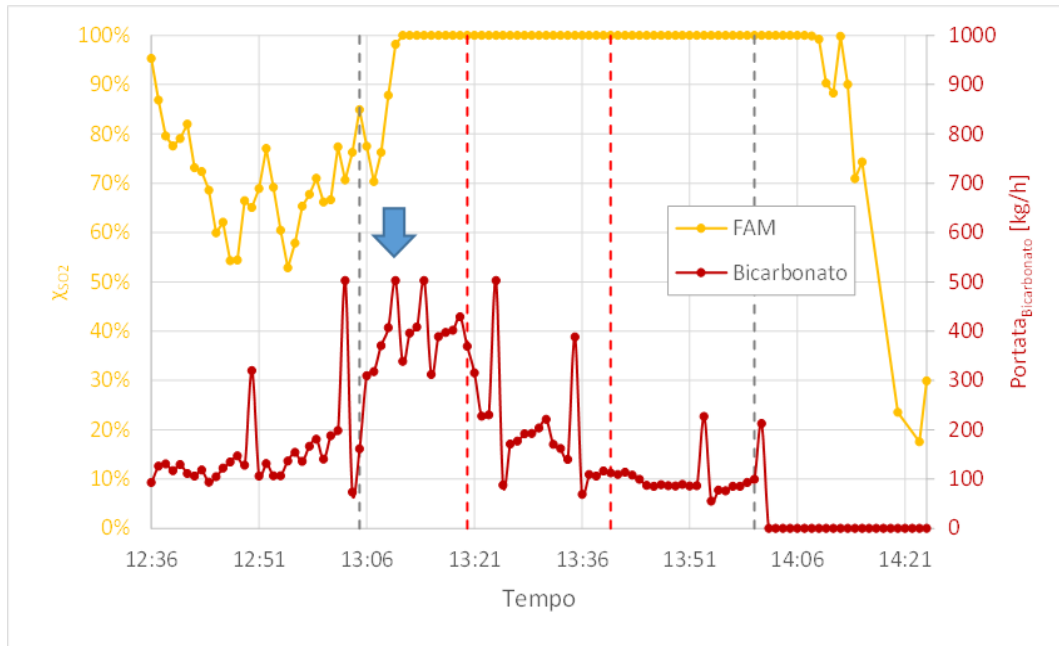


Figura 4.3 - Conversione di  $SO_2$  nel filtro a maniche (tra processo e entrata SCR) e nello scrubber (tra entrata SCR e camino) con la portata di bicarbonato; la freccia indica l'immissione di bicarbonato extra che il sistema in automatico rilascia quando lo scrubber viene bypassato

Dall'analisi dei dati del HF (Figura 4.4) è emerso che:

- spesso la concentrazione all'ingresso dell'SCR è maggiore di quella al camino;
- all'ingresso dell'SCR si osservano oscillazioni molto più marcate rispetto al camino

Per tali motivi entrambe le misure non risultano essere affidabili.



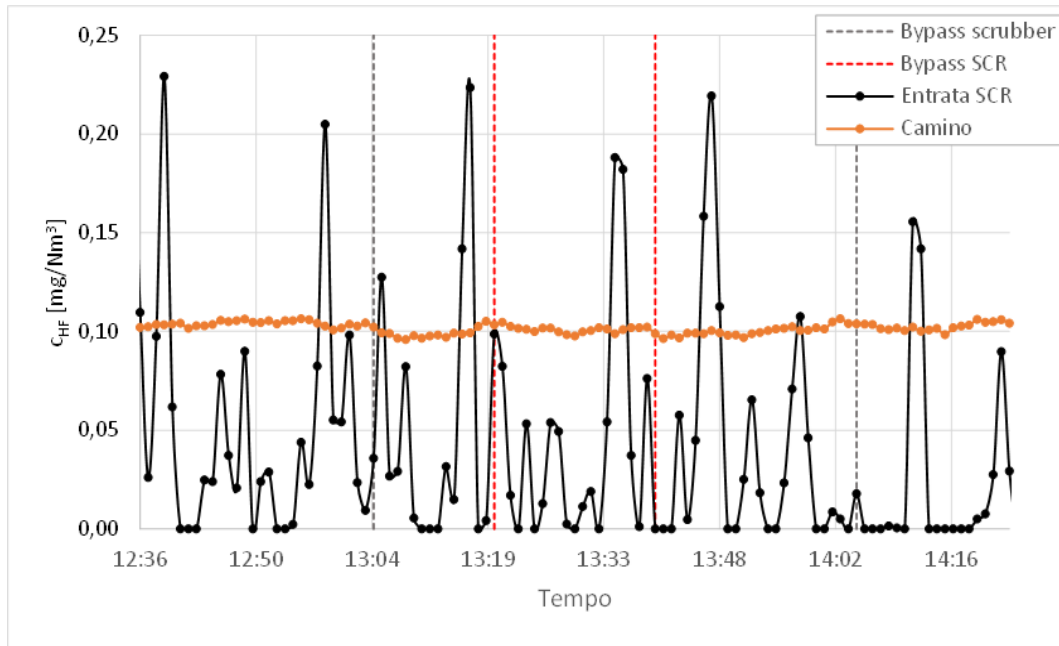


Figura 4.4 - Concentrazione di HF in ingresso al sistema SCR e al camino.

Analizzando la concentrazione e la portata dell' $\text{NH}_3$  (Figura 4.5) è emerso che tra le 14:32 alle 14:49 l'alimentazione di  $\text{NH}_3$  è stata bloccata senza alcuna pianificazione. Tale arresto dipende da una procedura del sistema di controllo che interviene automaticamente dopo 30 minuti dalla fermata del bicarbonato, studiata per proteggere il catalizzatore da eventuali picchi dell' $\text{SO}_2$ .

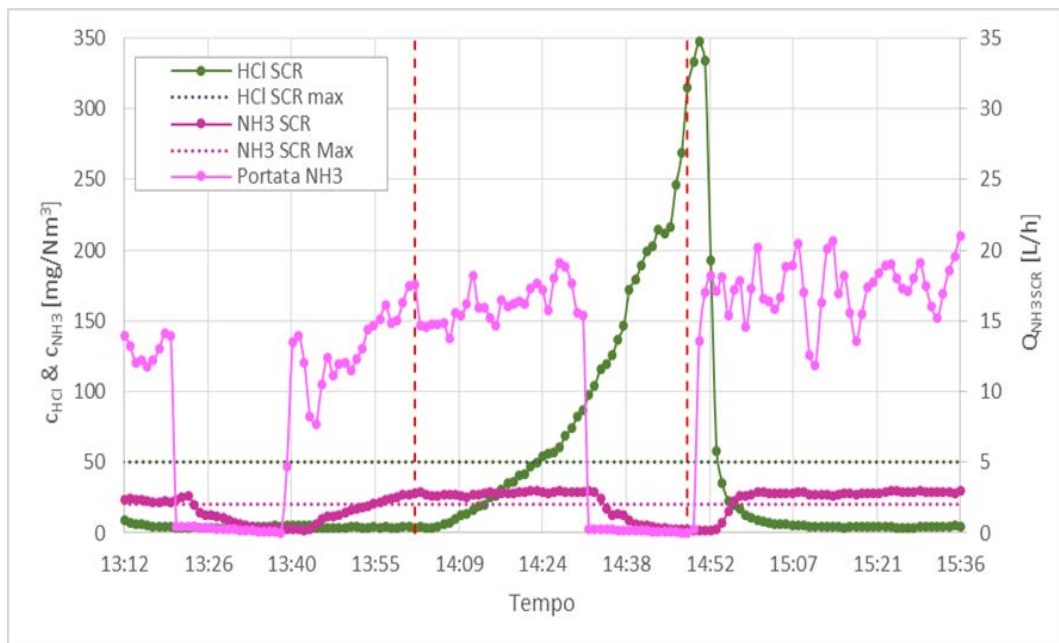


Figura 4.5 - Concentrazione dell'HCl e dell' $\text{NH}_3$  all'entrata dell'SCR (con rispettivi limiti di calibrazione dello strumento Appendice A), e portata di ammoniaca.

La Figura 4.6 mostra l'andamento della pressione della linea di alimentazione del Depurcal® MG e il corrispondente comando, da cui si possono trarre alcune considerazioni preliminari:

- l'individuazione dei periodi di blocco dell'iniezione del Depurcal® MG va effettuata verificando che la pressione della linea di trasporto del Depurcal® MG sia minore di 200 mmH<sub>2</sub>O in quanto il DCS registra comunque un valore del comando pari a 10%;
- si osserva un aumento della pressione nella linea di alimentazione del Depurcal® MG dopo che è stato arrestato (indicato in Figura 4.6 con la freccia celeste) in quanto il sistema effettua automaticamente un soffiaggio della linea per 5 minuti senza che venga alimentato Depurcal® MG;
- nel momento in cui viene aumentato il comando del Depurcal® MG parte il flussaggio della linea (si vede l'aumento della pressione) ma il Depurcal® MG viene effettivamente alimentato dopo 5 minuti.

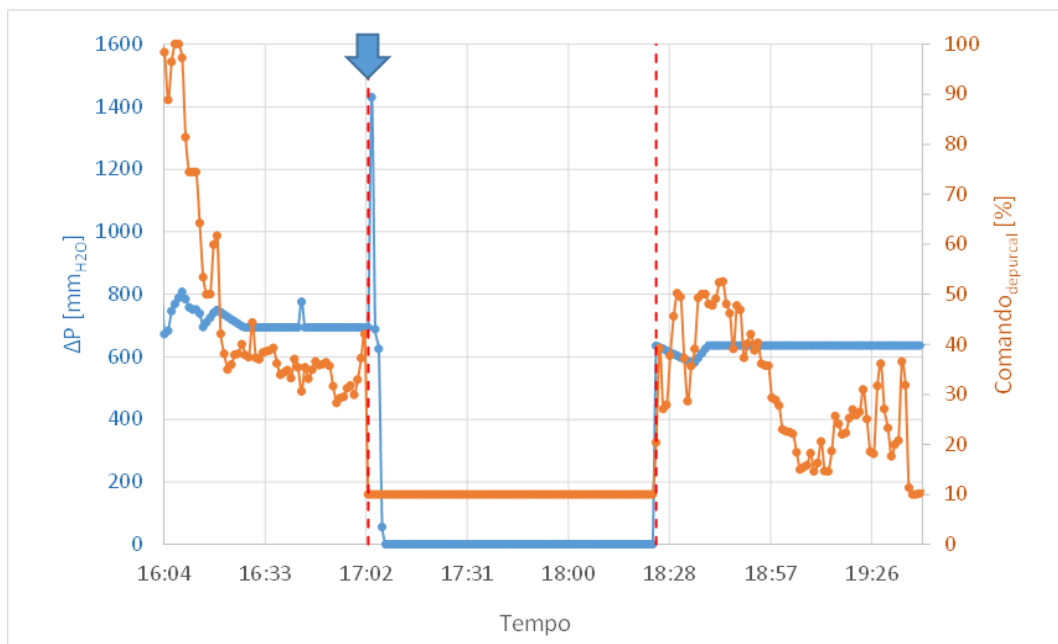


Figura 4.6 - Verifica pressione della linea di iniezione Depurcal® MG (per determinare i periodi in cui non era iniettato), mostra la pressione della linea di iniezione del Depurcal® MG in celeste e il comando percentuale in arancio.

La Figura 4.7 mostra la concentrazione di HCl in uscita caldaia e non si osserva nessun incremento dovuto all'arresto del Depurcal® MG. Si può invece osservare che, dopo il riavvio, c'è una diminuzione della concentrazione per un periodo di 11 minuti, dopo cui si ha un temporaneo aumento. Successivamente, la concentrazione continua a diminuire fino a 37 minuti dal momento del riavvio. Si deve tenere in

considerazione che al momento del riavvio del Depurcal® MG la concentrazione di HCl stava aumentando quindi l'efficacia di abbattimento reale potrebbe essere maggiore rispetto a quella calcolata (che è stata ottenuta prendendo come riferimento la concentrazione di HCl al momento del riavvio).

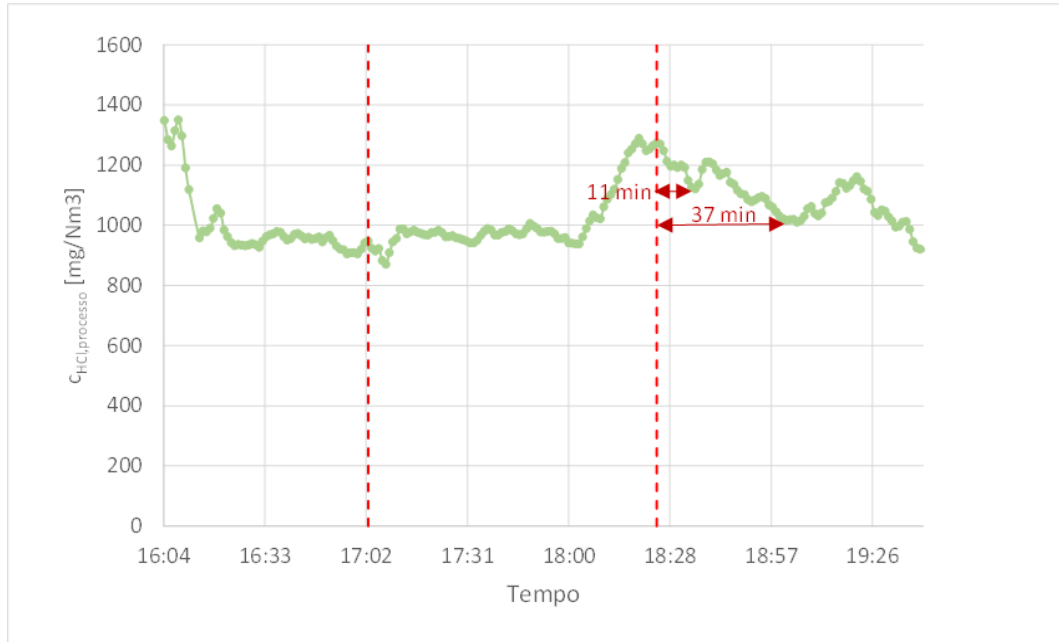


Figura 4.7 - Concentrazione di HCl misurata dallo FTIR di processo (per l'identificazione degli intervalli di risposta dopo l'arresto e il riavvio del Depurcal® MG).

In Tabella 4.1 sono riportati gli intervalli dei tempi di risposta con le relative conversioni di HCl.

Tabella 4.1 – Riepilogo del blocco e avvio del Depurcal® MG relativo all'HCl

Tempo [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta c_{HCl}$ [%]
17:03		947	-
18:25		1273	-
18:36	11	1120	-12,0% <sup>(1)</sup>
19:02	37	1016	-20,2% <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>dato che la concentrazione di HCl stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal® MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore.

## 4.2 Calcolo delle efficienze di rimozione nei vari stadi

Dopo aver preso atto delle normali condizioni di funzionamento dell'impianto, per valutare l'efficienza di rimozione dei gas acidi da parte dei reattivi usati in impianto, è stato necessario pianificare una serie di test per ogni sezione di abbattimento.

Il concetto alla base dell'esecuzione dei test è quello di alimentare il sorbente in maniera costante ed incrementarlo ad intervalli regolari (eventualmente alternando l'erogazione ad una fase di arresto) in modo tale da avere misure della concentrazione di HCl in funzione dei diversi valori di portata di reagente.

### 4.2.1 Depurcal® MG

Le giornate del 01/10/2015 e 27/10/2015 sono state dedicate alla valutazione dell'efficienza di rimozione dei gas acidi da parte del Depurcal® MG che viene introdotto in caldaia.

La determinazione dell'efficienza di rimozione del Depurcal® MG sarà valutata alternando periodi senza Depurcal® MG a periodi con iniezione a portata costante.

Prima di procedere con il test vero e proprio, è stato necessario effettuare una serie di verifiche e modifiche alle normali procedure di funzionamento dell'impianto, volte a cercare di minimizzare ogni possibile variazione del sistema.

- Il set-point della portata di vapore deve essere mantenuto intorno a 31 t/h, variandolo fino a  $\pm 1$  t/h per compensare variazione del PCI dei rifiuti e mantenere la portata dei fumi il più costante possibile.
- Gli avvii e gli arresti dell'alimentazione dovranno essere effettuati quando le concentrazioni dell'HCl e dell'SO<sub>2</sub> sono sufficientemente costanti, verificando quindi che non ci siano delle momentanee variazioni delle condizioni operative (ad es. dovute ad un maggior carico di rifiuti industriali).
- Durante l'intera durata del test la pulizia della caldaia (smartellamento di surriscaldatori, evaporatori, ed economizzatori) deve essere ferma durante i "dosaggi" ed utilizzata "manualmente" durante le pause tra due step successivi.
- Il set-point per il bicarbonato può essere mantenuto pari a 5 mg<sub>HCl,eq</sub>/Nm<sup>3</sup>, quello per la soda a pH pari a 3.

- Prima di iniziare il test, effettuare una pulizia della linea di alimentazione del Depurcal® MG.

#### **4.2.1.1 Procedura**

La procedura si articola nei seguenti steps:

- effettuare un ciclo completo di pulizia della caldaia. Terminata la pulizia, attendere 2 minuti. Lo Step 1 durerà quindi 55 minuti.
- Se non ci sono momentanee condizioni anomale, avviare l'iniezione del Depurcal® MG impostando la portata al 20%. Mantenere tale valore per 40 minuti. La pulizia della caldaia deve essere mantenuta disattiva.
- Arrestare l'iniezione del Depurcal® MG. Attendere 15 minuti per osservare l'effetto del blocco dell'iniezione. Avviare un ciclo completo di pulizia con i martelli, poi attendere altri 2 minuti. La durata totale dell'arresto sarà quindi di 70 minuti. Prima di procedere allo step successivo, verificare che ci sia stato un aumento del 20% dell'HCl e del 10% dell'SO<sub>2</sub> rispetto al valore iniziale, in caso contrario prolungare la durata dello step.
- Ripetere lo Step 2 impostando la portata di Depurcal® MG al 60%.
- Ripetere lo Step 3.
- Ripetere lo Step 2 impostando la portata di Depurcal® MG al 100%.
- Ripetere lo Step 3.

Di seguito sarà presa in esame solo la giornata del 27/10/2015, in quanto nella giornata del 01/10/2015 sono emersi valori della concentrazione di HCl troppo poco omogenei, dovuti probabilmente ad un miscelazione dei rifiuti poco efficace.

#### **4.2.1.2 Risultati generali del 27/10/2015**

I dettagli dell'analisi della giornata del 27/10/2015 sono riportati in Appendice D. La durata reale delle diverse fasi e il corrispondente comando del Depurcal® MG sono riassunti in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 - Tabella riassuntiva con i tempi effettivi delle singole fasi.

<i>N° step</i>	<i>Inizio step</i>	<i>Comando Depurcal® MG</i>	<i>Durata [h:min]</i>	<i>Gradiente minimo</i>
<i>1</i>	12:55	0%	1:05	
<i>2</i>	14:00	20%	0:47	
<i>3</i>	14:47	0%	1:03	HCl +20% SO <sub>2</sub> +10%
<i>4</i>	15:50	60%	0:50	
<i>5</i>	16:40	0%	0:59	HCl +20% SO <sub>2</sub> +10%
<i>6</i>	17:39	100%	0:40	
<i>7</i>	18:19	0%	2:29	HCl +20% SO <sub>2</sub> +10%
<i>fine</i>	20:48			

In Figura 4.9 è riportato l'andamento generale della prova. Le due linee rosse continue indicano la durata totale della prova e le linee tratteggiate i momenti di avvio e stop dell'iniezione di Depurcal® MG in funzione quindi della concentrazione di HCl e SO<sub>2</sub> (quest'ultima in Figura 4.10).

Una verifica molto importante viene effettuata in Figura 4.8 in cui è mostrato l'andamento della pressione della linea di immissione del Depurcal® MG in caldaia in corrispondenza del comando di Depurcal® MG impostato. Tale controllo è necessario poiché, quando l'erogazione di Depurcal® MG viene bloccata, il DCS registra sempre un valore del comando pari a 10% e l'unico modo per essere certi che l'erogazione del reagente sia nulla è verificare che la pressione di mandata della linea del Depurcal® MG sia inferiore a 200 mmH<sub>2</sub>O.

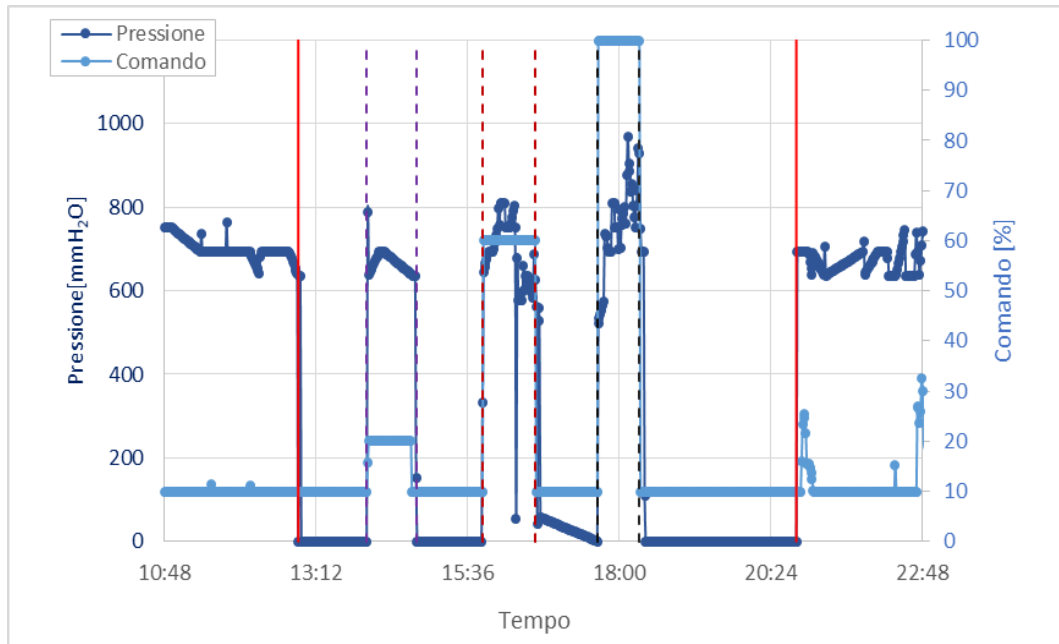


Figura 4.8 - Verifica del comando con la pressione di mandata della linea del Depurcal® MG; le linee tratteggiate individuano i momenti di avvio e arresto dei dosaggi al 20,60 e 100% mentre le linee rosse continue delimitano l'intervallo dell'intero test

Si può osservare in Figura 4.9 che al momento dell'avvio del Depurcal® MG al 100% la concentrazione di HCl stava aumentando incidendo negativamente sulla valutazione dell'efficienza di abbattimento del Depurcal® MG in quanto, non è possibile stimare all'effettivo valore durante il periodo di dosaggio.

Un comportamento analogo si ha con l'SO<sub>2</sub> (Figura 4.10) al momento dell'avvio del Depurcal® MG al 20% e 100%.

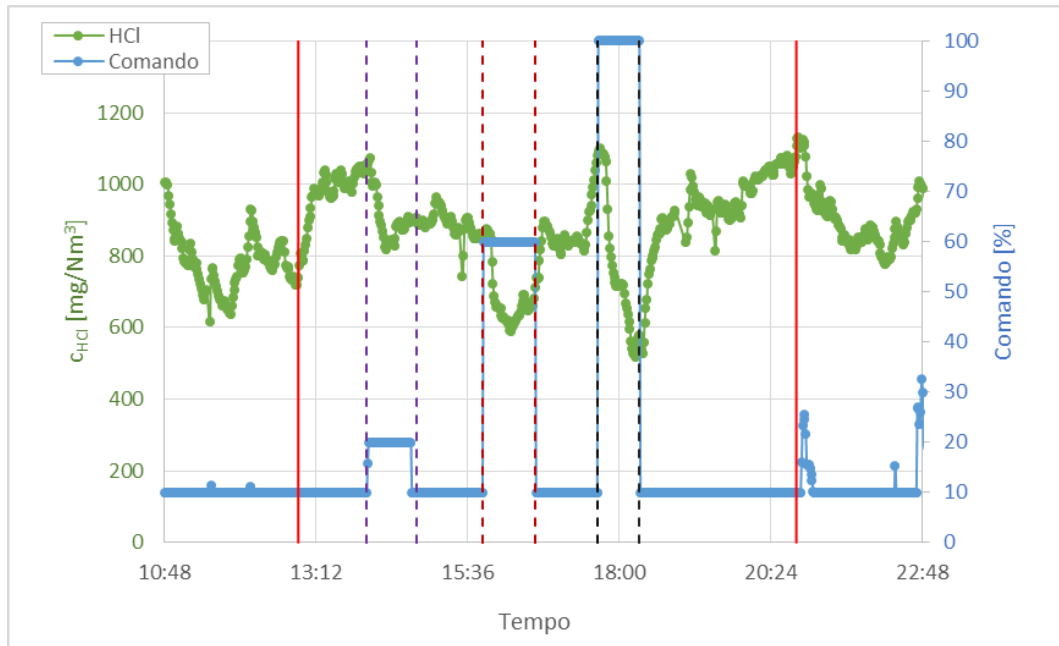


Figura 4.9 - Andamento delle concentrazione di HCl al variare del comando di Depurcal<sup>®</sup> MG; le linee tratteggiate individuano i momenti di avvio e arresto dei dosaggi al 20,60 e 100% mentre le linee rosse continue delimitano l'intervallo dell'intero test.

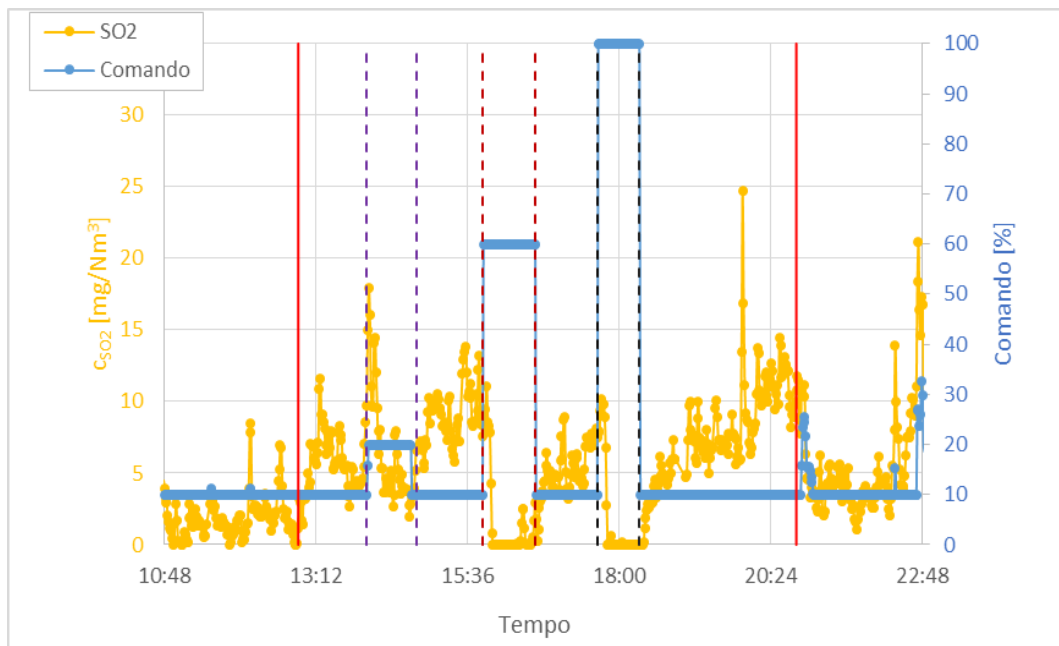


Figura 4.10 - Andamento delle concentrazione di SO<sub>2</sub> al variare del comando di Depurcal<sup>®</sup> MG; le linee tratteggiate individuano i momenti di avvio e arresto dei dosaggi al 20,60 e 100% mentre le linee rosse continue delimitano l'intervallo dell'intero test.



In Tabella 4.3 sono riportati tutti i tempi di risposta da parte dell'HCl e dell'SO<sub>2</sub> al blocco e all'avvio del Depurcal® MG con le relative conversioni determinate utilizzando la definizione di conversione descritta nel paragrafo 3.1 secondo l'equazione 4.1:

$$\chi_i = \frac{c_{t.q.} - c_{Dep}}{c_{t.q.}} \quad 4.1$$

dove  $c_{t.q.}$  e  $c_{Dep}$  sono le concentrazioni medie misurate rispettivamente durante il blocco e erogazione del Depurcal® MG.

Sommariamente è stato rilevato che:

- dopo gli avvii si è registrata una diminuzione della concentrazione di HCl in intervalli da 18 a 36 minuti, con una diminuzione dal 23 al 52%;
- dopo l'arresto del Depurcal® MG, si è registrato un aumento della concentrazione di HCl in intervalli di durata da 10 a 34 minuti, con un incremento dal 6 al 40%;
- le variazioni dell'SO<sub>2</sub> sono molto più accentuate, e in alcuni casi si vede l'effetto circa un minuto prima rispetto all'HCl (percentuale di abbattimento tra 52 e 100%).

Il dettaglio dei risultati ottenuti dalla prova sono consultabili in Tabella 4.3 mentre il seguente grafico (Figura 4.11), mostra la conversione dell'HCl in funzione del comando di Depurcal® MG: indicate in verde le conversioni che si ottengono all'avvio del sorbente, in rosso quelle allo stop.

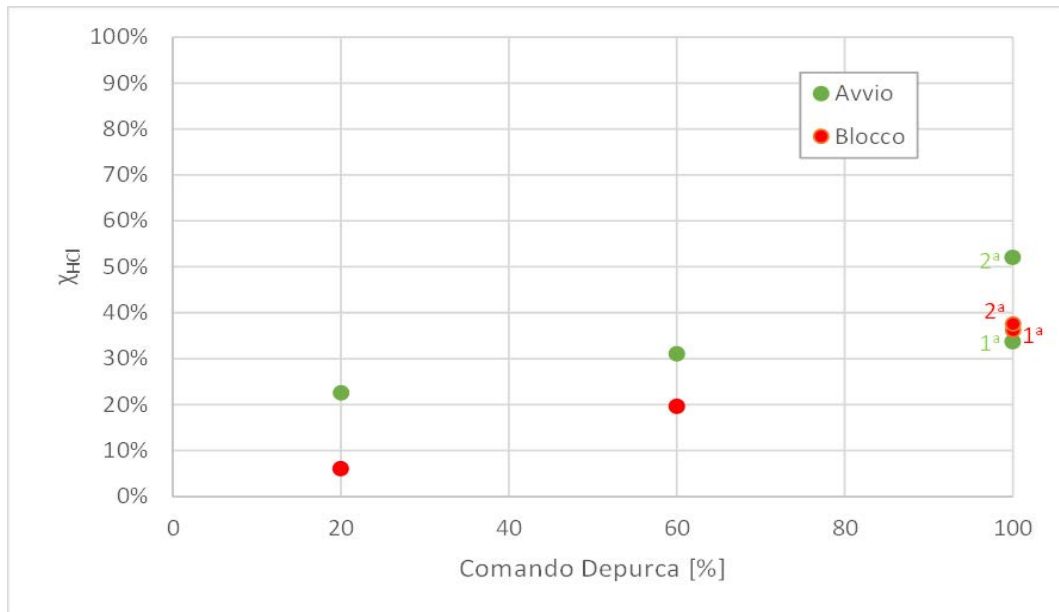


Figura 4.11 - Conversione dell'HCl relativa ai tre dosaggio 20%,60%,100%; in verde sono indicate le conversioni dovute all'avvio del Depurcal® MG, in rosso i blocchi

Tabella 4.3 – Riepilogo degli avvii (in verde) e dei blocchi (in rosso) del dosaggio del Depurcal® MG

Tempo [hh:mm]		$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta c_{HCl}$ [-]
14:00	Avvio dosaggio 20%		1055,2	
14:18	Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	18	817,0	22,6%
14:47	Stop Depurcal® MG		905,4	
15:06	Fine 1° aumento	19	964,1	6,1%
15:50	Avvio dosaggio 60%		856,3	
16:17	Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	27	590,3	31,1%
16:40	Stop Depurcal® MG		713,6	
16:50	Fine 1° aumento	10	887,0	19,6%
17:39	Avvio dosaggio 100%		1080,8	
17:57	Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	18	716,8	33,7% <sup>(1)</sup>
18:15	Fine 2 <sup>a</sup> diminuzione	36	517,9	52,1% <sup>(1)</sup>
18:19	Stop Depurcal® MG		578,6	
18:41	Fine 1° aumento	22	907,0	36,2%
18:53	Fine 2° aumento	34	928,0	37,6%

<sup>(1)</sup> dato che la concentrazione di HCl stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal® MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore.

Ai fini del calcolo per l'ottimizzazione della sezione di abbattimento dei gas acidi con il Depurcal® MG, risulta molto importante risalire alla portata di sorbente effettivamente erogata in caldaia (finora si è ragionato in termini di comando percentuale).

Non avendo un'informazione diretta sulla portata, è stato necessario trovare una corrispondenza tra portata e comando percentuale, utilizzando l'equazione 4.2:

$$\dot{m}_{out} = k \cdot \% \quad 4.2$$

con:

$\dot{m}_{out}$  = portata di Depurcal® MG in uscita dal silo

$k$  = costante di proporzionalità

% = somma dei comandi percentuali della Linea 3

Dopo l'analisi, il cui dettaglio è riportato in Appendice C, si è giunti alla conclusione che, considerando anche le informazioni fornite dagli ingegneri dello stabilimento Silea S.p.A., può essere assunto un fattore di proporzionalità "k" pari a 2.

#### 4.2.2 Bicarbonato

Diverse giornate sono state dedicate alla valutazione dell'efficienza di rimozione dei gas acidi da parte del bicarbonato che viene introdotto in un reattore di contatto per poi completare la conversione, dei gas acidi ai corrispondenti sali di sodio, nel filtro a maniche.

Il contributo del filtro a maniche è dovuto alla formazione della torta reagente (strato di bicarbonato non reagito) sulle maniche del filtro stesso che di conseguenza determina un incremento della conversione totale dell'HCl.

La conversione calcolata dai dati di impianto e indicata con  $\chi_{\text{HCl,FAM+R}}^{\text{media}}$ , risulta essere proprio il valore derivante dalla combinazione dei due contributi, reattore e filtro a maniche poiché, come visibile in Figura 4.12, i punti di misura della concentrazione di HCl sono in ingresso al reattore di contatto (1) e in uscita dal filtro a maniche (2).

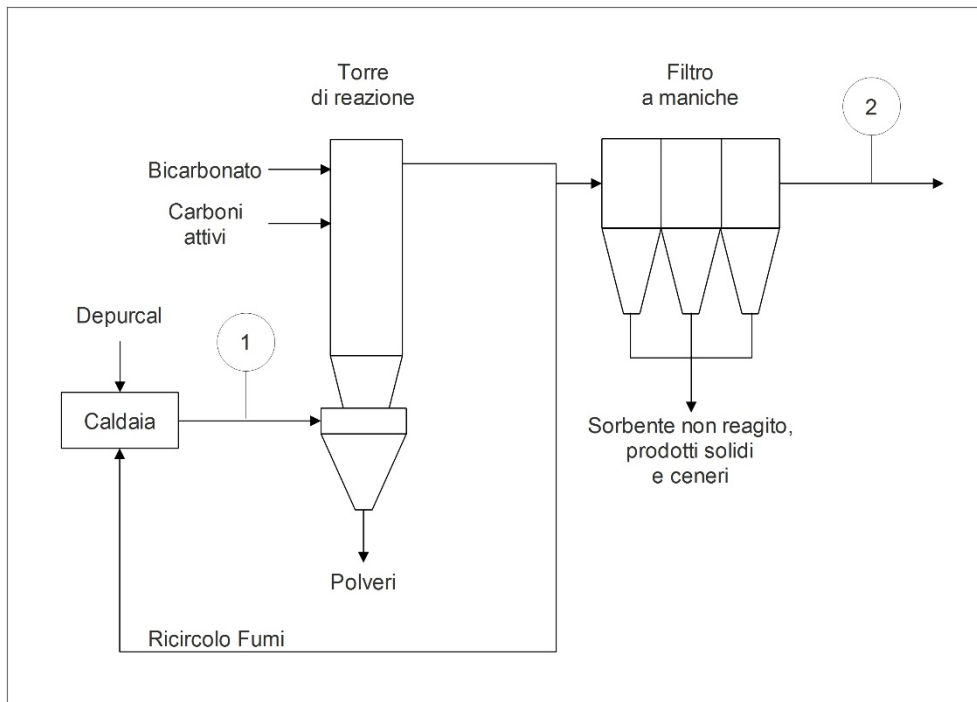


Figura 4.12 - Sezione di abbattimento dei gas acidi con bicarbonato dell'impianto Silea S.p.A.; indicato con 1 e 2 i due punti di campionamento per le concentrazioni di HCl

Tale conversione è esprimibile secondo l'eq. 4.3:

$$\chi_{HCl,FAM+R} = \chi_{HCl,R} + \chi_{HCl,FAM} - \chi_{HCl,FAM} \cdot \chi_{HCl,R} \quad 4.3$$

dove:

$\chi_{HCl,R}$  = conversione di HCl nel reattore

$\chi_{HCl,FAM}$  = conversione di HCl nel filtro a maniche

Di conseguenza, in aggiunta ai test per la valutazione dell'efficienza di rimozione da parte del bicarbonato, il giorno 16/12/2016 è stato pianificato ed eseguito un test per quantificare la conversione dei gas acidi dovuta alla sola presenza del FAM.

Il principio alla base dei test è quello di incrementare la portata di bicarbonato ad intervalli regolari per poter valutare il grado di conversione in funzione di portate crescenti di reagente. Quel che ci si aspetta da tali prove è l'ottenimento di una funzione strettamente crescente, poiché la conversione deve essere direttamente proporzionale alla portata di idrogeno carbonato di sodio introdotta.

Ad ogni prova è stato fissato un valore di set-point per l' $HCl_{equivalente}$  differente, in modo tale poter ottenere un più ampio range di valori di conversione.

#### 4.2.2.1 Procedura

La procedura per valutare l'efficienza di rimozione dei gas acidi da parte del bicarbonato si articola nei seguenti steps:

- impostare il set-point Depurcal<sup>®</sup> MG al valore voluto di  $HCl_{eq}$
- impostare set-point portata di Bicarbonato a 50 kg/h e mantenerla per 2 ore
- alzare set-point portata di Bicarbonato a 100 kg/h e mantenerla per 2 ore
- alzare set-point portata di Bicarbonato a 150 kg/h e mantenerla per 2 ore
- alzare set-point portata di Bicarbonato a 250 kg/h e mantenerla per 2 ore
- alzare set-point portata di Bicarbonato a 350 kg/h e mantenerla per 2 ore
- reimpostare iniezione Bicarbonato ai normali valori di esercizio
- impostare set-point Depurcal<sup>®</sup> MG ai valori normali di esercizio in funzione  $HCl_{eq}$ .

Un esempio dell'andamento dei test è osservabile in Figura 4.13, nel quale sono riportati gli intervalli di tempo per ogni step in funzione della portata di bicarbonato.

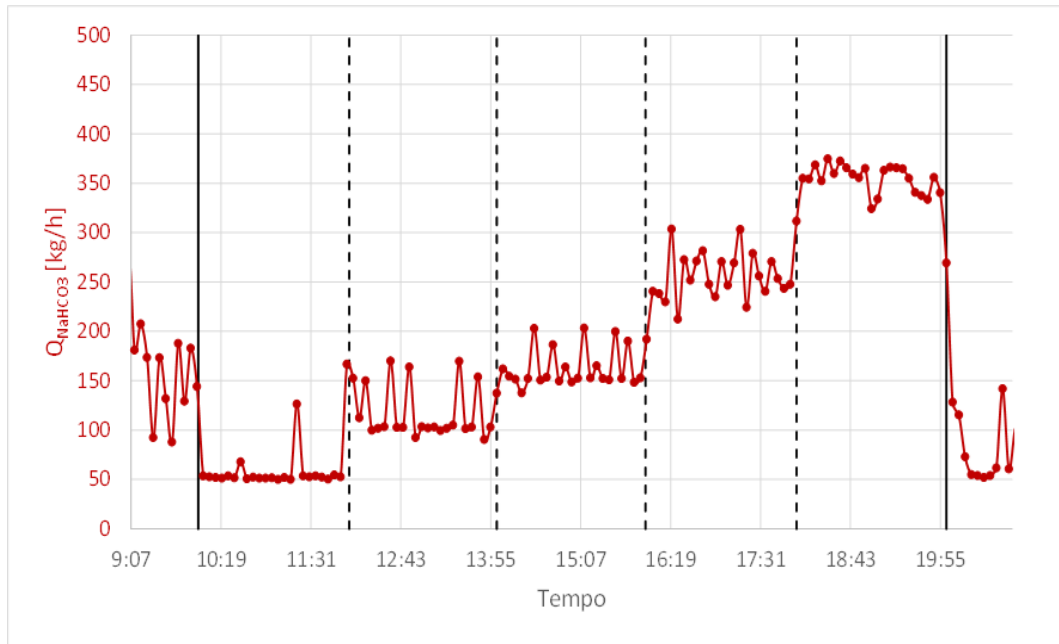


Figura 4.13 – Andamento della portata di bicarbonato durante tutta la durata del test effettuato il 03/11/2015 (dati mediati ogni 5 minuti).

Al fine della valutazione del grado rimozione dei gas acidi nel filtro a maniche, il giorno 16/12/2015, è stata eseguita una procedura differente. È stata bloccata l'erogazione del bicarbonato e la pulizia automatica del FAM per circa un'ora e mezza, come mostrato in Figura 4.14, proprio per quantificare il contributo di conversione derivante dalla torta reagente formatasi sul filtro a maniche.

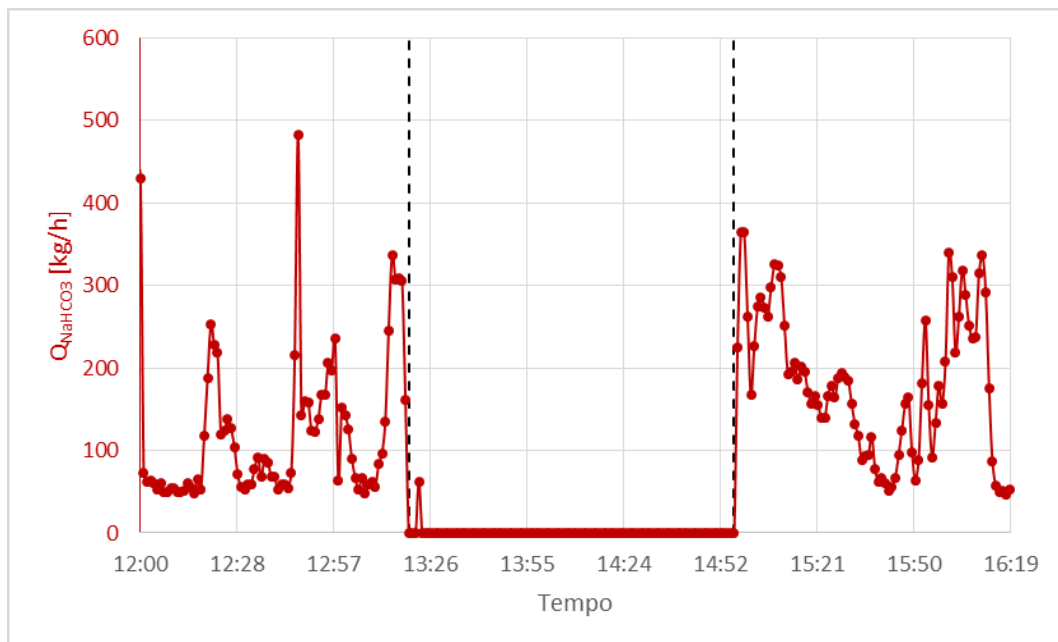


Figura 4.14 - Andamento della portata di bicarbonato del test effettuato il 16/12/2015; il tratteggio nero indica l'intervallo di durata del test

#### 4.2.2.2 Risultati generali

Nella seguente Tabella 4.4 sono riportate tutte le giornate dei test con i valori di conversione in funzione della portata di bicarbonato iniettata e altri dati utili per caratterizzare l'efficacia di abbattimento.

Tabella 4.4 - Riepilogo risultati derivanti dai test effettuati, mirati a verificare l'efficacia di abbattimento dell'HCl attraverso l'uso di bicarbonato; la media delle conversioni è calcolata escludendo i valori registrati nel transitorio.

	Portata $\text{NaHCO}_3$ [kg/h]	Durata [h]	$\Delta t_{\text{transitorio}}$ [min]	$\text{HCl}^{\text{in}}_{(d,11\%)}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\text{HCl}^{\text{out}}_{(d,11\%)}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\chi^{\text{media}}_{\text{HCl,FAM}}$	Pendenza [% <sub>cov</sub> /h]	$\Delta\chi$ [%]
28/10/2015 1200 HCl eq	50	2:00	48	784,14	212,24	72,3%	(1)	(1)
03/11/2015 1200 HCl eq	50	2:01	83	873,17	223,07	74,0%	(1)	(1)
	100	1:50	25	835,55	47,15	94,2%	(1)	(1)
	150	1:58	19	864,98	16,25	98,1%	0,42	0,69
	250	1:59	11	1130,63	8,92	99,2%	0,33	0,59
	350	1:59	0 <sup>(2)</sup>	988,51	4,32	99,6%	0,072	0,14
04/11/2015 1000 HCl eq	50	2:03	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	100	1:20	54	1449,72	341,11	76,0%	(1)	(1)
05/11/2015 1000 HCl eq	50	2:13	66	882,18	209,35	75,8%	(1)	(1)
	100	2:04	34	818,75	54,52	93,2%	0,94	1,41
	150	2:01	23	931,73	28,89	96,8%	0,15	0,24
	250	1:57	10	919,35	9,93	98,9%	0,18	0,32
	350	2:01	0 <sup>(2)</sup>	1015,46	7,74	99,2%	0,21	0,42
06/11/2015 900 HCl eq	50	2:02	92	784,28	204,78	73,4%	(1)	(1)
	100	1:59	74	1114,52	176,54	83,9%	(1)	(1)
	150	2:00	41	824,64	22,90	97,2%	0,83	1,09
	250	2:02	23	826,82	9,67	98,8%	0,38	0,63
	350	2:02	0 <sup>(2)</sup>	890,21	7,23	99,2%	0,17	0,35
11/12/2015 1300 HCl eq	50	1:29	(1)	760,55	76,07	89,7%	(1)	(1)
10/02/2016	100	0:39	18	731,22	5,41	99,2%	1,39	0,49
11/02/2016	250	0:32	17	1758,47	7,71	99,5%	0,26	0,06
	250	0:42	16	1511,15	8,88	99,4%	1,33	0,58

<sup>(1)</sup> non è possibile determinare il valore a causa di un'eccessiva variabilità dei dati  
<sup>(2)</sup> non è possibile determinare il valore a causa di un transitorio troppo rapido

Quando c'è una variazione del set-point sulla portata di bicarbonato, come mostrato in Figura 4.15 in cui valore è passato da 50 kg/h a 100 kg/h, il sistema impiega un certo tempo per raggiungere un nuovo stazionario (in questo caso 18 min) e, di conseguenza, i valori misurati durante il transitorio vanno esclusi poiché, non risultano essere rappresentativi per il nostro studio.

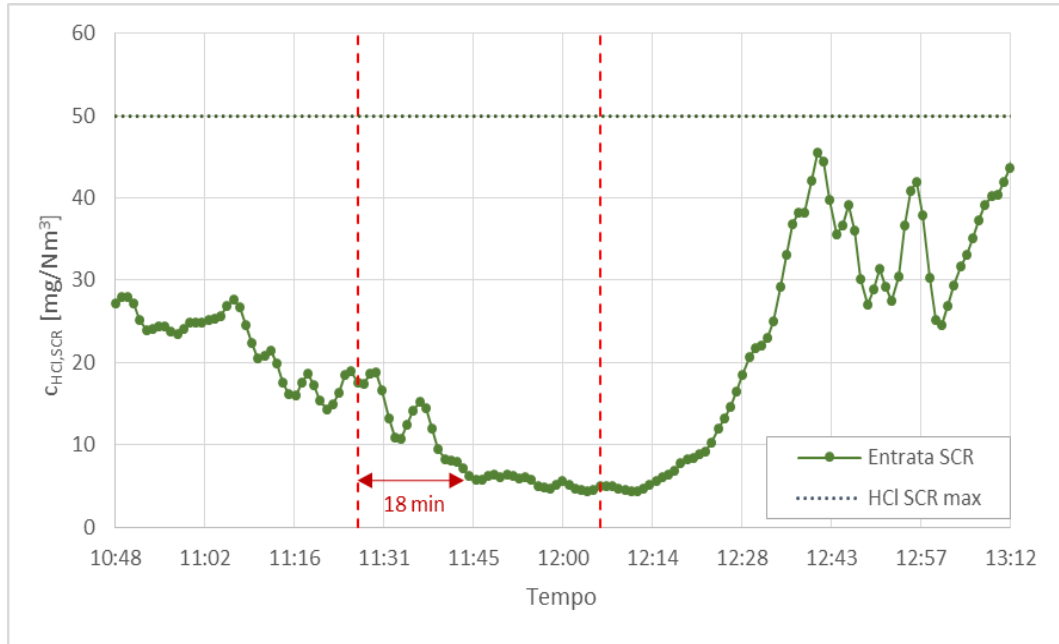


Figura 4.15 – Concentrazione di HCl in uscita dal FAM del test effettuato il 10/02/2016; le linee tratteggiate indicano l'intervallo di tempo in cui l'erogazione di bicarbonato era a 100 kg/h (precedentemente era a 50 kg/h); la freccia indica la durata del transitorio

Una volta valutata la durata del transitorio è possibile calcolare una conversione media per la fase stazionaria (riportata in Tabella 4.4). Tuttavia, anche dopo il transitorio si ha un aumento della conversione, dovuto ad un maggiore apporto di bicarbonato fresco nella torta per l'incremento della portata iniettata. Solitamente questa variazione è trascurabile, ma è stato verificato calcolando l'aumento di conversione durante la fase stazionaria con la seguente formula:

$$\Delta\chi = p \cdot t_{staz} \quad 4.4$$

dove  $t_{staz}$  è la durata della fase stazionaria e  $p$  è la velocità media di variazione della conversione (espressa in  $\%_{conv}$  per ora). Quest'ultima viene definita come la pendenza media della conversione durante la fase stazionaria, come riportato in Figura 4.16.

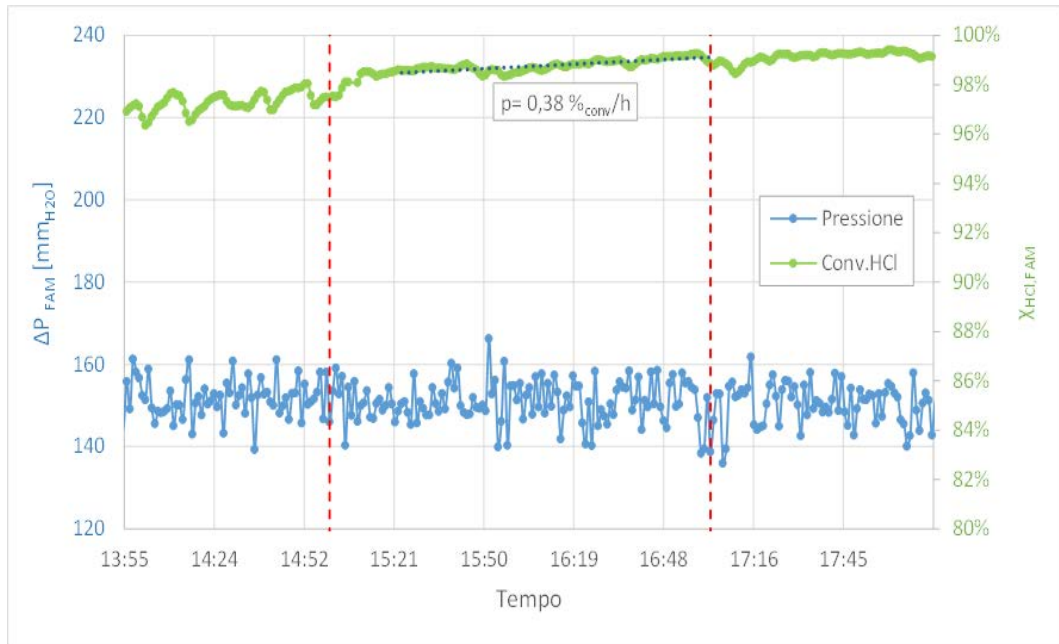


Figura 4.16 - Confronto tra la conversione dell'HCl calcolata tra i due punti di campionamento (uscita caldaia e uscita FAM) e la pressione differenziale nel filtro a maniche ad una portata di bicarbonato pari a 250 kg/h;  $p$  indica la velocità di abbattimento; il grafico è riferito al test svolto il 06/11/2015.

Per la valutazione della conversione di HCl dovuta al solo filtro a maniche, il cui test è stato effettuato il 16/12/2015, si è proceduto in maniera del tutto analoga all'analisi precedentemente descritta, individuando una fase stazionaria e quindi una conversione media (analisi dettagliata riportata in Appendice E), il cui riscontro è riportato in Tabella 4.5.

Tabella 4.5 – Risultati test del 16/12/2015: valore della conversione media di HCl al blocco della portata, calcolata escludendo i valori registrati durante il transitorio.

Portata Bicarbonato [kg/h]	Durata test [hh:mm]	$X^{media}_{HCl,FAM}$
0	01:37	51,82 % <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Media calcolata tra le 14:48 e le 14:57

Come si osserva nella Figura 4.17 in verde, tra le 14:48 e le 14:57, ossia nella fase finale del test, come ci si aspettava, dopo un calo ininterrotto della conversione di HCl dovuto proprio al blocco dell'iniezione del bicarbonato, il grafico raggiunge uno stazionario intorno al valore del 50%. Se non ci fosse stato il filtro a maniche il valore atteso sarebbe stato pari allo 0% ma, grazie alla presenza della torta reagente sulle



maniche del filtro, la minima conversione raggiungibile, dal sistema reattore più filtro a maniche, è proprio quella legata al contributo della torta.

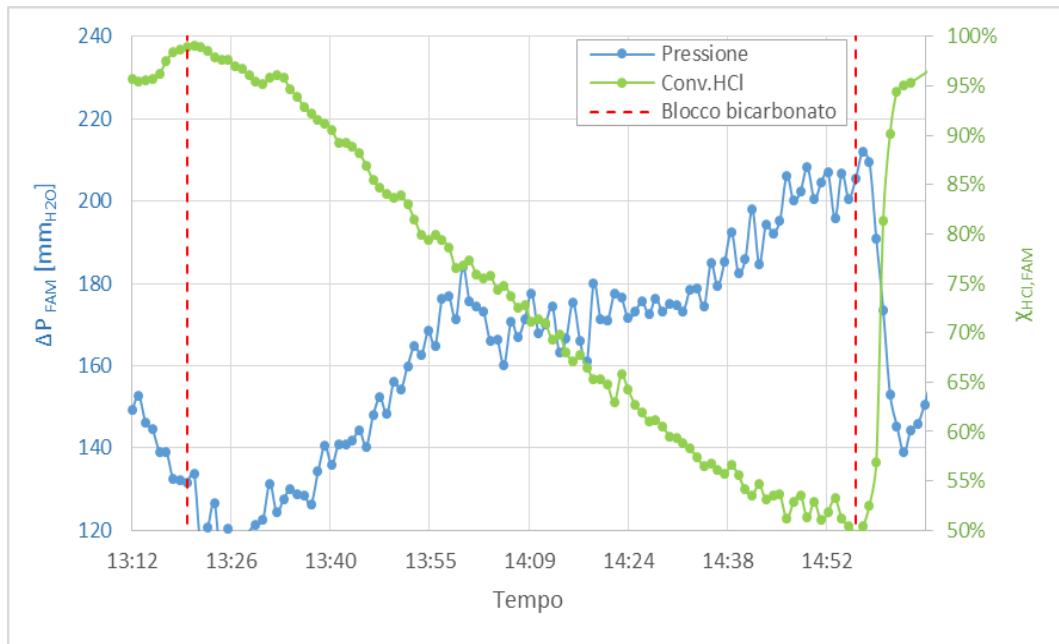


Figura 4.17 - Confronto tra la conversione dell'HCl tra i due punti di campionamento (processo e backup) e la pressione differenziale nel filtro a maniche de giorno 16/12/2015

### 4.2.3 Scrubber

Al fine dell'ottimizzazione del consumo dei reagenti solidi nell'impianto Silea S.p.A., bisogna tenere in considerazione anche la conversione dei composti acidi, legata alle reazioni di neutralizzazione che si sviluppano grazie all'introduzione di soda in soluzione acquosa, nello scrubber.

Sono state prese in esame una serie di giornate, con l'obiettivo di correlare la conversione dell'HCl alla portata di soda introdotta in normali condizioni di funzionamento.

I parametri di interesse sono:

- concentrazione di HCl in ingresso dallo scrubber
- concentrazione di HCl in uscita dallo scrubber
- pH
- portata soda

Nella Tabella 4.6 sono stati riportati, per ogni giornata analizzata, i valori di concentrazione di HCl in ingresso ed uscita dallo scrubber (quindi misurati

rispettivamente a backup e camino). Si può notare che quest'ultimi risultano essere sempre molto bassi, addirittura dell'ordine di  $10^{-4}$ . Anche effettuando un'analisi più approfondita, tale risultato impedisce di poter ricavare ulteriori informazioni, in quanto, i valori sono al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento.

Il motivo di concentrazioni di HCl così basse è associabile al fatto che lo scrubber, installato alla fine della linea di trattamento fumi, deve garantire anche l'abbattimento di altri composti acidi pericolosi come ad esempio l'HF, che ha limiti di legge sulle emissioni più stringenti [17]-

Conseguentemente, per valori misurati a camino minori di  $0,18 \text{ mg/Nm}^3$  si è assunto che la conversione fosse pari al 100%.

*Tabella 4.6 - Riepilogo di tutti i periodi analizzati per il calcolo delle prestazioni dello scrubber. I valori in uscita dallo scrubber (camino) sono sempre molto bassi, di conseguenza si assume una conversione sempre pari al 100 %.*

Data	Periodo	HCl in ingresso SCR [mg/Nm <sup>3</sup> ]		HCl a camino [mg/Nm <sup>3</sup> ]		Note	
		Media	Max	Min	Max		
29/09/2015	01:01-13:04	15,4	56,0	0	0	Tra le 13:05 e le 18:25 sono stati effettuati i test per la verifica dell'allineamento degli FTIR	
	18:26-00:00	30,4	120,1	0	0		
				347,4 <sup>(1)</sup>			<u>Valore registrato alle 14:51.</u> Il test del blocco di bicarbonato è stato tra le 13:12 e le 14:49. Il test del blocco del Depurcal tra le 17:03 e le 18:25
01/10/2015	24h	12,4	78,3	0	0		
27/10/2015	24h	11,3	67,5	0,00949	0		
28/10/2015	24h	27,8	291,2	0	0		
03/11/2015	24h	32,0	248,1	0,00163	0,07368		
04/11/2015	24h	56,5	460,0	0,00389	0,08396		
05/11/2015	01:13-00:00	49,7	351,1	0,00010 <sup>(2)</sup>	0,03227		
06/11/2015	00:00-09:28	20,2	112,3	0	0		
	14:32-00:00	24,4	115,9	0,00102	0,14205		
11/12/2015	24h	16,7	110,1	0,00034	0,13714		
16/12/2015	00:01-13:19	10,6	48,3	0,00885	0,17456		Blocco bicarbonato tra le 13:20 e le 14:59 (durata complessiva 1:37)
	15:00-00:00	22,1	363,7	0,00100 <sup>(3)</sup>	0,00100 <sup>(3)</sup>		
				435,3			<u>Valore registrato alle 14:58</u>
10/02/2016	24h	53,6	358,3	0	0		
11/02/2016	24h	57,3	419,7	0,00065	0,18372		

<sup>(1)</sup>Valore massimo registrato nei periodi analizzati in cui la conversione dell'HCl nello scrubber è rimasta al 100 %  
<sup>(2)</sup>Valore minimo registrato nei periodi analizzati, considerato come valore minimo di rilevabilità dello strumento  
<sup>(3)</sup>Unico valore diverso da 0

Ampliando l'analisi, si è constatato inoltre che, come osservabile in Figura 4.18, nella quale è riportato l'andamento della concentrazione di HCl in ingresso allo scrubber (misurata ad ingresso SCR) e in uscita (misurata a camino), nella giornata del 28/10/2015, presa come riferimento, in presenza di picchi di concentrazione localizzati, lo scrubber riesce a mantenere invariata la concentrazione di HCl in uscita. Tutto ciò è possibile in quanto, come mostrato in Figura 4.19, il sistema di controllo, a seguito di un aumento della concentrazione dell'HCl in ingresso e quindi di un abbassamento del pH misurato, incrementa automaticamente la portata di soda da iniettare nello scrubber, riuscendo a mantenere una conversione prossima al 100% (Figura 4.20).

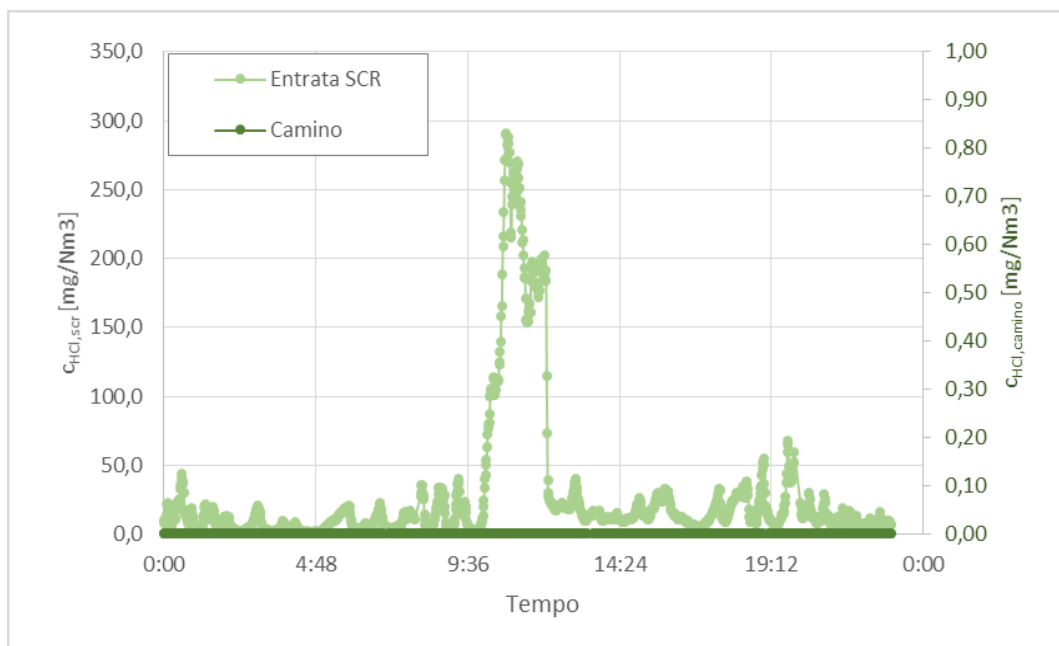


Figura 4.18 - Concentrazione in ingresso (entrata SCR) e in uscita (camino) dallo scrubber della giornata del 28/10/2015

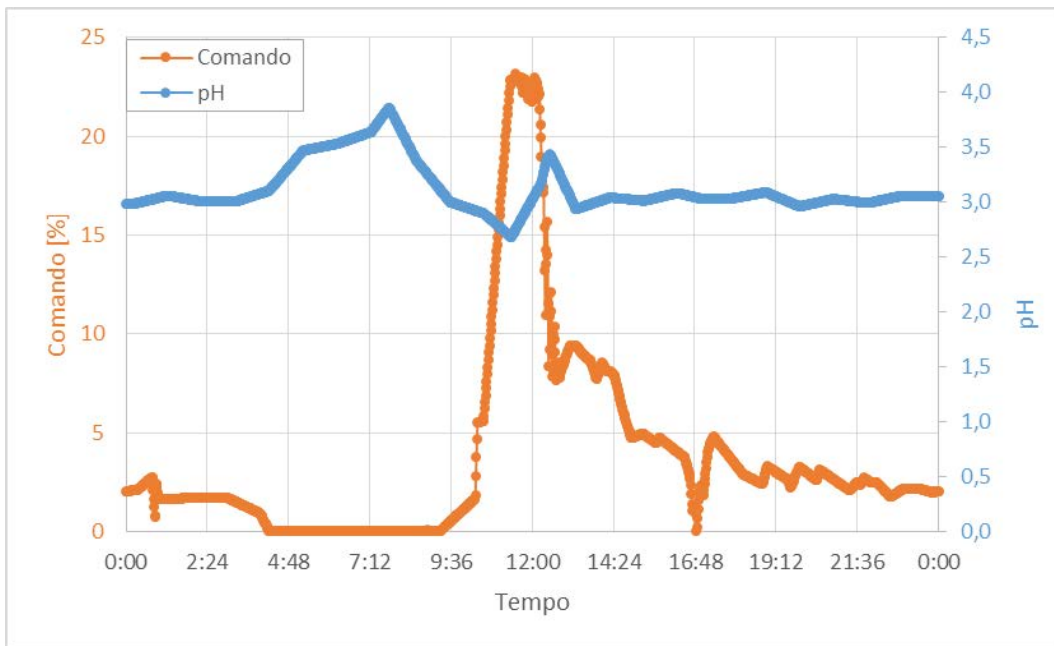


Figura 4.19 - Comando iniezione soda nello scrubber e pH misurato della giornata del 28/10/2015

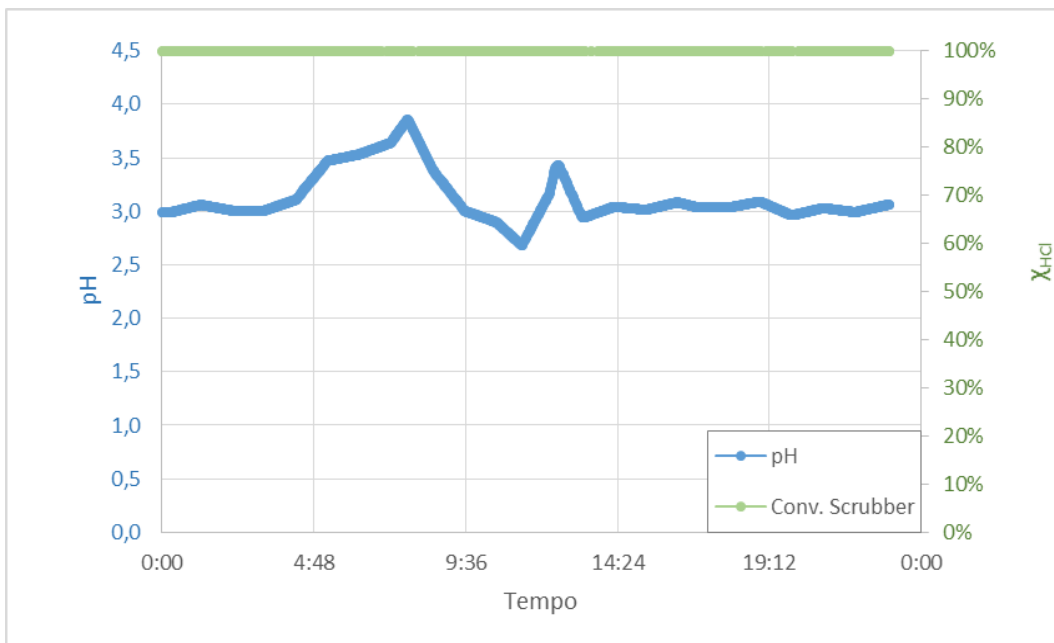


Figura 4.20 - Conversione dell'HCl e pH misurato nello scrubber il giorno 28/10/2015

Analisi analoga è stata effettuata per tutte le giornata riportate nella precedente Tabella 4.6.

Volendo comunque verificare che l'apparecchiatura sia in grado di rispettare i limiti di emissione, ci si è rifatti a valori statistici riportati nel "BREF" (Best available techniques Reference document) [18], relativo a impianti di incenerimento di rifiuti,

sviluppato sotto la direttiva IPPC [19] e IED [20] e archiviato dall' Institute for Prospective Technological Studies.

Le concentrazioni, in uscita da uno scrubber generico, di HCl, SO<sub>2</sub> e HF ricavate [21], sono stati riportate in Tabella 4.7 e classificate come valori medi per mezza giornata, giornalieri e annuali.

Tabella 4.7 - Livelli di emissioni associati all'uso di scrubber ad umido [21]

<i>Sostanza</i>	<i>Media ½ ora [mg/Nm<sup>3</sup>]</i>	<i>Media giornaliera [mg/Nm<sup>3</sup>]</i>	<i>Media annuale [mg/Nm<sup>3</sup>]</i>	<i>Emissioni specifiche (g/t di rifiuti in ingresso)</i>
<i>HCl</i>	< 50	3 – 10	2	4 – 10
<i>HF</i>	< 2	< 1	< 0,5	< 2
<i>SO<sub>2</sub></i>	< 50	< 20	< 10	5 – 50

### 4.3 Calcolo dei parametri del modello

#### 4.3.1 Depurcal<sup>®</sup> MG

Il parametro di regolazione “ $a_{i,j}$ ”, introdotto nella correlazione 3.3, deve essere calcolato attraverso l'elaborazione dei dati di impianto [13] ed è specifico per ogni reazione di neutralizzazione coinvolta nei meccanismi di abbattimento dei gas acidi. Di conseguenza per ogni coppia di valori “ $\chi_{i,j}$ ” e “ $rs_j$ ”, “ $a_{i,j}$ ” è calcolabile secondo la 4.5:

$$a_{i,j} = \frac{\ln\left(\frac{rs_j - \chi_{i,j}}{1 - \chi_{i,j}}\right)}{\ln(rs_j)} \quad 4.5$$

Tenendo in considerazione che la reattività del Depurcal<sup>®</sup> MG è dovuta soltanto alla presenza di CaO, e considerando le reazioni che sviluppa con HCl, HF e SO<sub>2</sub> (vedi paragrafo 3.2), tralasciando la reazione con la CO<sub>2</sub> (in quanto la sua concentrazione viene assunta pressappoco costante), si procede al calcolo di “ $rs_{CaO}$ ” (eq.3.2) nel quale:

$$\dot{n}_{in,stecc} = 1/2 \cdot (\dot{n}_{in,HCl} + \dot{n}_{in,HF}) + \dot{n}_{in,SO_2} \quad 4.6$$

$$\dot{n}_{in,eff} = \dot{n}_{in,CaO} \quad 4.7$$

Si nota che nel calcolo della 4.7, bisogna tenere in considerazione che in realtà nel sistema si introduce una miscela contenente  $Ca(OH)_{2(s)}$ ,  $Mg(OH)_{2(s)}$ ,  $MgO_{(s)}$  e impurezze (come visto in paragrafo 2.2). Il calcolo quindi si è basato sui dati in peso ottenuti analizzando un campione di Depurcal® MG [7]:

$$\begin{cases} m_{Ca(OH)_2} + m_{Mg(OH)_2} = 80,5\% \\ m_{MgO} = 19,2\% \\ \frac{m_{MgO}}{m_{Ca}} = 0,61 \\ m_{SiO_3} + m_{Fe_2O_3} + m_{Al_2O_3} = 0,30\% \end{cases}$$

Mettendo in relazione i risultati di impianto della conversione di HCl in funzione del rapporto stechiometrico con i valori di conversione previsti dal modello, effettuando una regressione non lineare applicando il metodo dei minimi quadrati, ossia calcolando un valore di “a” affinché la somma 4.8 sia minima:

$$S = \sum_{i=1}^n (\chi_{i,sperimentale} - \chi_{i,modello})^2 \quad 4.8$$

dove:

$\chi_{sperimentale}$  = conversione ottenuta dai dati di impianto

$\chi_{modello}$  = conversione prevista dal modello

si è ottenuto un valore di “ $a_{HCl,CaO}$ ” pari a: 1,415.

In Tabella 4.8 sono riportati i valori del rapporto stechiometrico e della conversione di HCl ottenuti dall’analisi di impianto mentre, in Figura 4.21, è possibile osservare come tali punti sperimentali si posizionano rispetto al modello proposto utilizzando il parametro “ $a_{HCl,CaO}$ ” ottenuto.

Tabella 4.8 - Riepilogo analisi finale di impianto

Portata Depurcal [kg/h]	$r_s$	$\chi_{HCl}$
40,0	0,34	0,226
120,0	1,22	0,311
200,0	1,50	0,337

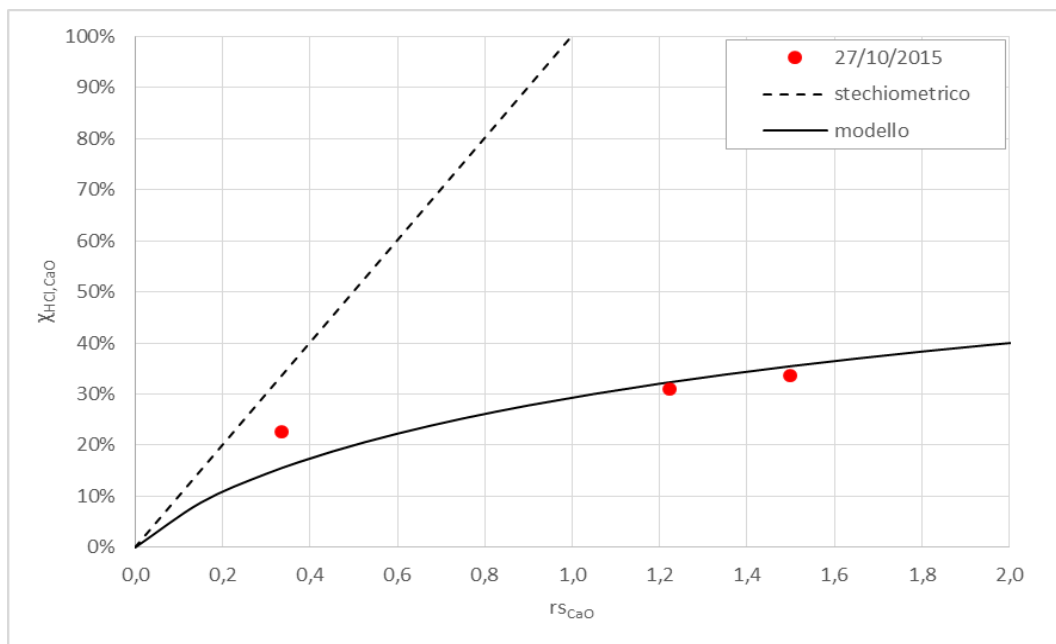


Figura 4.21 - Conversione dell'HCl in funzione del rapporto stechiometrico; in rosso è riportato l'andamento dei dati di impianto e in nero la previsione del modello con un opportuno valore del parametro "a".

#### 4.3.1.1 Verifica con dati di letteratura

Al fine di valutare l'efficacia del modello in applicazione al Depurcal® MG, si è proceduto ad effettuare un'analisi di dati di impianto derivanti da letteratura<sup>2</sup>, nel quale è utilizzato il medesimo composto.

La procedura del calcolo è del tutto analoga a quella descritta nei paragrafi precedenti, il quale fine ultimo è quello di risalire ai valori di conversione e "rs".

Confrontando i dati sperimentali ottenuti dall'analisi dell'impianto Silea S.p.A. con dati di letteratura derivanti da un impianto simile, in Figura 4.22, si osserva lo

<sup>2</sup> Per motivi di riservatezza non viene riportato l'impianto a cui si fa riferimento

stesso andamento qualitativo della conversione rispetto al rapporto stechiometrico ma con conversioni maggiori da parte dell'impianto di Valmadrera (LC).

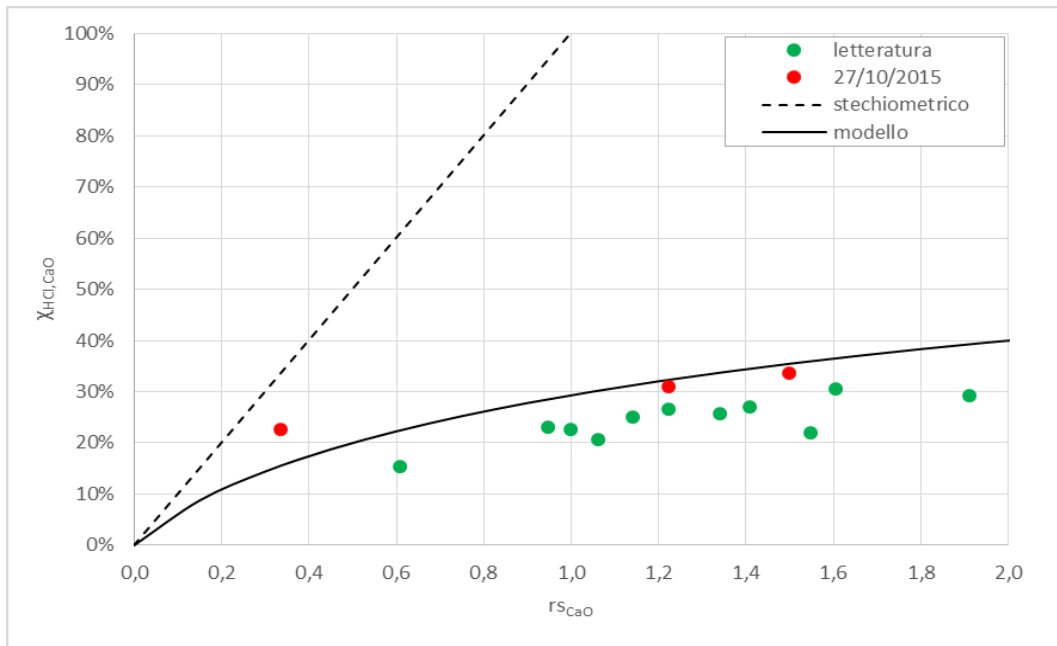


Figura 4.22 – Conversione dell’HCl in funzione del rapporto stechiometrico; in rosso è riportato l’andamento dei dati di impianto; in nero la previsione del modello ottimizzato con un opportuno valore del parametro “a”; in verde i dati di letteratura.

### 4.3.2 Bicarbonato

Analogamente a quanto fatto per il calcolo dei parametri del Depurcal® MG, anche per il bicarbonato va stimato un valore di “a” sfruttando il modello descritto nel capitolo 3 (si ricorda che il modello 3.3 è risultato essere particolarmente adatto a prevedere la reattività del bicarbonato [15]).

Per il calcolo del rapporto stechiometrico del reagente solido (eq. 3.2) si tiene in considerazione la stechiometria delle reazioni 3.13 - 3.14 - 3.15 - 3.16 da cui ne segue l’eq. 4.9 e eq. 4.10:

$$\dot{n}_{in, stec} = \dot{n}_{in, HCl} + \dot{n}_{in, HF} + 2 \cdot \dot{n}_{in, SO_2} \quad 4.9$$

$$\dot{n}_{in, eff} = \dot{n}_{in, NaHCO_3} \quad 4.10$$

Facendo riferimento alla definizione di conversione, espressa secondo l’equazione 4.3, che tiene conto del contributo del reattore e FAM e avendo stabilito, a seguito dell’analisi effettuata nel paragrafo 4.2.2.2, un valore di conversione del filtro a maniche ( $\chi_{HCl, FAM}$ ) pari a 51,82%; considerando che:



$$\chi_{HCl,R} = \chi_{HCl,NaHCO_3} = \frac{rS_{NaHCO_3}^{a_{HCl,NaHCO_3}} - rS_{NaHCO_3}}{rS_{NaHCO_3}^{a_{HCl,NaHCO_3}} - 1} \quad 4.11$$

si hanno tutti i dati necessari per poter mettere in relazione i risultati sperimentali ( $\chi_{HCl,FAM+R}^{media}$ ) con i risultati previsti dal modello ( $\chi_{HCl,FAM+R}$ ) e quindi applicare nuovamente il metodo dei minimi quadrati al fine di risalire al valore di “ $a_{HCl,NaHCO_3}$ ”.

In Tabella 4.9 sono riportati tutti i valori di “rs” e il corrispondente valore di conversione stimati dall’analisi dei dati di impianto.

La Figura 4.23 mostra la previsione del modello rispetto ai dati sperimentali utilizzando un valore del parametro “ $a_{HCl,NaHCO_3}$ ” pari a 12,29.

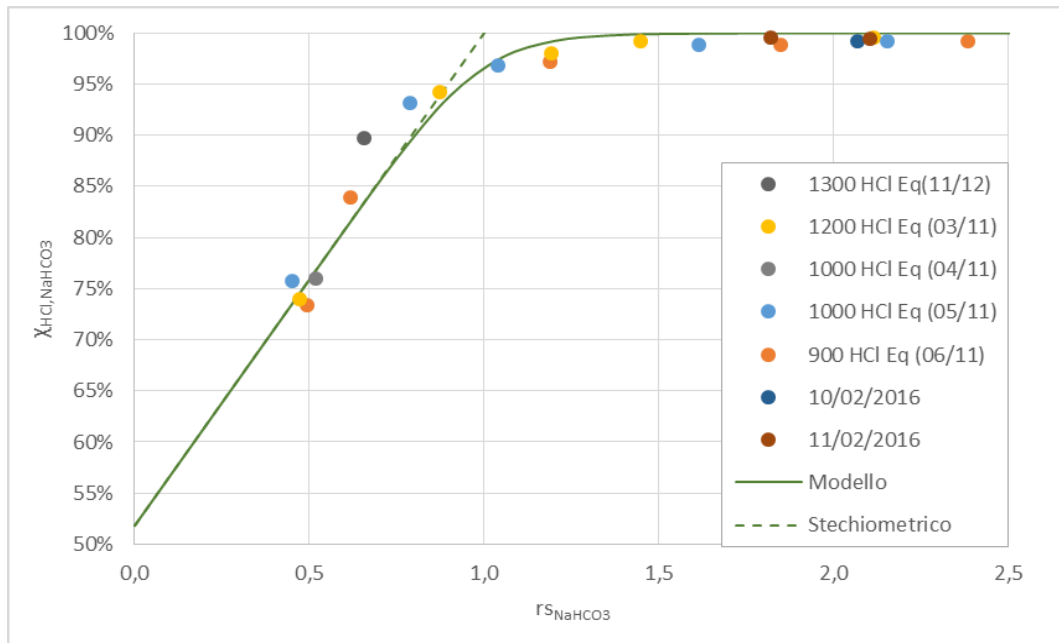


Figura 4.23 - Conversione dell’HCl in funzione del rapporto stechiometrico; i punti indicano i dati derivanti dall’analisi di impianto e la linea continua nera la previsione del modello con un opportuno valore del parametro “a”.

Confrontando il parametro calcolato con i dati dell’impianto Silea S.p.A con i parametri derivanti da studi precedenti [14] [15], si osserva che il valore ottenuto in questo studio è leggermente inferiore, in quanto, in questo caso si riferisce al solo contributo dell’abbattimento nel reattore, mentre l’efficienza di rimozione nella torta di sorbente depositata sul filtro a maniche è stata considerata separatamente.

Tabella 4.9 - Riepilogo analisi finale: sono riportati i valori di  $r_s$  e conversione media di HCl per ogni periodo analizzato

	$Portata_{NaHCO_3}$ [kg/h]	$r_{S_{NaHCO_3}}$	$\chi_{HCl,FAM+R}^{media}$
28/10/2015 1200 HCl eq	50	0,5	72,3%
03/11/2015 1200 HCl eq	50	0,47	74,0%
	100	0,87	94,2%
	150	1,19	98,1%
	250	1,45	99,2%
	350	2,11	99,6%
04/11/2015 1000 HCl eq	100	0,52	76,0%
05/11/2015 1000 HCl eq	50	0,45	75,8%
	100	0,79	93,2%
	150	1,04	96,8%
	250	1,61	98,9%
	350	2,15	99,2%
06/11/2015 900 HCl eq	50	0,49	73,4%
	100	0,62	83,9%
	150	1,19	97,2%
	250	1,85	98,8%
	350	2,38	99,2%
11/12/2015 1300 HCl eq	50	0,66	89,7%
10/02/2016	100	2,07	99,2%
11/02/2016	250	1,82	99,5%
	250	2,10	99,4%

## 5 Ottimizzazione costi

Lo studio effettuato fin ora è stato finalizzato ad esplicitare il parametro del modello “a” caratteristico dell’impianto, del sorbente a cui si fa riferimento e del composto acido abbattuto, ottenendo appunto due valori distinti: uno per il Depurcal<sup>®</sup>MG e uno per il bicarbonato.

A tal punto si hanno tutti i dati necessari per poter effettuare un’analisi dei costi in base a differenti condizioni operative medie, in modo tale da trovare un ottimo tra quantità di sorbente utilizzato e quantità di acido cloridrico abbattuto.

Nelle successive fasi, per un più semplice approccio al problema ci si rifarà allo schema dell’impianto semplificato riportato in Figura 5.1 dove la concentrazione di HCl in base ai vari punti di campionamento è stata indicata con:

$c_{in}$  = ingresso in caldaia

$c_1$  = uscita caldaia

$c_2$  = uscita filtro a maniche

$c_{out}$  = uscita scrubber

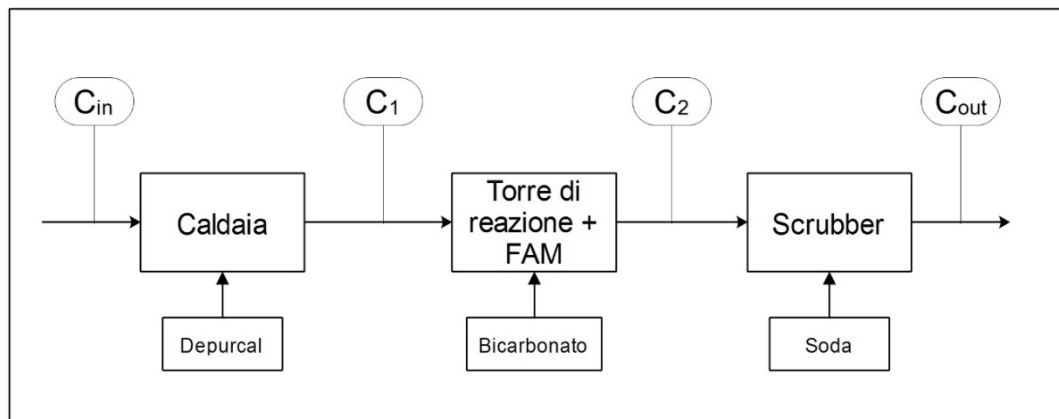


Figura 5.1 - Schema a blocchi dell'impianto semplificato;  $c_{in}$  e  $c_{out}$  indicano la concentrazione di HCl in ingresso e in uscita dalla linea fumi;  $c_1$  e  $c_2$  le due concentrazioni di HCl intermedie, rispettivamente dopo l'iniezione di Depurcal<sup>®</sup> MG e dopo lo stadio di iniezione di bicarbonato nel reattore più FAM

Come già discusso nella sezione 4.2.3, non è possibile calcolare la conversione di HCl nello scrubber, ma ci si è limitati a verificare che tale apparecchiatura fosse in grado di rispettare i limiti di emissione ipotizzati ( $2 \text{ mg/Nm}^3$ ). Tale condizione è stata tenuta in considerazione nella scelta dei valori di  $C_2$ , che sono stati presi ben al di

sotto dei valori tipici in entrata ai sistemi di trattamento fumi [22] per i quali gli scrubber garantiscono una concentrazione in uscita inferiore o uguale a  $2 \text{ mg/Nm}^3$  (vedi Tabella 4.7).

## 5.1 Individuazione dei casi di studio

In primo luogo è stato necessario stabilire le condizioni operative medie dell'impianto cercando di individuare tre valori medi differenti:

- basso
- intermedio
- alto

in ingresso alla caldaia e in uscita dal filtro a maniche.

Per determinare i valori medi in ingresso alla caldaia, non potendo avere alcuna informazione diretta sulla concentrazione di HCl in ingresso ad essa, in quanto lo FTIR di processo è installato all'uscita (quindi dopo l'iniezione di Depurcal® MG), sono stati analizzati tutti i periodi in cui l'iniezione di Depurcal® MG è stata interrotta, in modo tale da avere valori di concentrazione dell'acido cloridrico non condizionati dall'immissione del sorbente dolomitico.

I periodi analizzati con i rispettivi valori medi e durata dell'intervallo sono riportati in Tabella 5.1. Sono presenti i valori di concentrazione di normale esercizio e i valori ottenuti bloccando l'iniezione di Depurcal® MG.

In ingresso alla caldaia i valori di concentrazione oscillano tra un minimo di  $726,7 \text{ mg/Nm}^3$  ad un massimo di  $1863,3 \text{ mg/Nm}^3$ .

Tabella 5.1 – Confronto tra la concentrazione media di HCl in uscita dalla caldaia durante i periodi di normale esercizio e periodi di blocco del Depurcal® MG

Data	Durata [h:min]	HCl [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Portata fumi uscita caldaia [Nm <sup>3</sup> /h]
01/10/2015	Normale esercizio		
	13:19 <sup>(1)</sup>	918,4	60076,0
	3:54 <sup>(2)</sup>	985,4	62140,3
	Blocco Depurcal		
	1:06	907,7	58603,3
	1:10	763,7	56772,6
	1:20	1065,6	59066,4
27/10/2015	Normale esercizio		
	12:53 <sup>(1)</sup>	638,3	67964,1
	3:11 <sup>(2)</sup>	924,1	71686,4
	Blocco Depurcal		
	1:05	972,0	66759,5
	1:03	888,6	67392,8
	2:29	935,9	67788,3
06/08/2014	Normale esercizio		
	09:08 <sup>(1)</sup>	1333,8	60193,9
	Blocco Depurcal		
	14:52	1863,3	63630,4
03/06/2015	Normale esercizio		
	08:08 <sup>(1)</sup>	898,1	66924,7
	10:11 <sup>(2)</sup>	1040,3	68566,6
	Blocco Depurcal		
	05:40	1080,4	67144,9
08/08/2015	Normale esercizio		
	14:48 <sup>(1)</sup>	789,7	61037,2
	Blocco Depurcal		
	01:53	726,7	65018,7
<sup>(1)</sup> Media prima del blocco			
<sup>(2)</sup> Media dopo del blocco			

Per quantificare la concentrazione media in uscita dal filtro a maniche si è proceduto in maniera più diretta in quanto, il valore di concentrazione derivante dallo FTIR di Backup, è proprio quello di nostro interesse.

In Tabella 5.2 sono riportati tutti i periodi analizzati con la relativa portata di fumi.

Tabella 5.2 - Concentrazioni medie di HCl misurate all'uscita del FAM e classificate in base ad un valore minimo, intermedio, alto e la relativa portata media dei fumi

Data	HCl in uscita FAM [mg/Nm <sup>3</sup> ]			Portata fumi [Nm <sup>3</sup> /h]
	Minima	Intermedia	Massima	Uscita FAM
22/07/2015	15	33	50	62787,7
29/09/2015	10	30	50	64763,9
01/10/2015	7	19	30	60916,2
27/10/2015	6	13	20	69999,4
28/10/2015	5	20	35	70940,0
03/11/2015	5	15	25	70704,5
04/11/2015	15	33	50	70704,0
05/11/2015	20	40	60	71934,0
06/11/2015	10	30	50	74432,3
11/12/2015	5	23	40	65084,6
16/12/2015	7	21	35	63787,9
10/02/2016	10	30	50	25456,9
11/02/2016	20	45	70	47063,8

La portata dei fumi in uscita dal filtro a maniche non è un informazione diretta proveniente dalle registrazioni del DCS, in quanto, non è installato nessun strumento di misura della portata in quel punto. Per poter risalire ad una portata dei fumi ipotetica, gli ingegneri dello stabilimento hanno fornito le informazioni necessarie per formulare l'eq. 5.1:

$$\dot{F}_{FAM} = \dot{F}_{ricircolo} + 0,975 \cdot \dot{F}_{camino} \quad 5.1$$

dove:

$\dot{F}_{FAM}$  = portata fumi in uscita dal filtro a maniche

$\dot{F}_{ricircolo}$  = portata di ricircolo fumi

$\dot{F}_{camino}$  = portata fumi a camino

A seguito di un attenta analisi dei dati riportati nelle due tabelle precedenti (Tabella 5.1 e Tabella 5.2), effettuando un opportuno filtraggio dei dati, e considerando anche i valori limite di accettabilità entro i quali si vuole far operare l'impianto, sono stati ricavati e riportati in Tabella 5.3 i valori medi di ingresso ( $C_{in}$ ) e uscita ( $C_2$ ) che determineranno i diversi casi di studio.

Tabella 5.3 - Valori medi derivanti dall'analisi delle condizione medie dell'impianto in ingresso alla caldaia ( $C_{in}$ ) e in uscita dal filtro a maniche ( $c_2$ )

	$C_{in}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$C_2$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]
<i>Bassa</i>	750	2
<i>Intermedia</i>	1100	25
<i>Alta</i>	1500	50

Nella seguente Tabella 5.4 invece è riportato il valore medio della portata dei fumi in ingresso e in uscita alla sezione di interesse per l'ottimizzazione.

Tabella 5.4 - Portata media dei fumi in ingresso alla caldaia e in uscita dal filtro a maniche

Portata ingresso caldaia [Nm <sup>3</sup> /h]	Portata uscita FAM [Nm <sup>3</sup> /h]
66417	67823

Per ogni valore di concentrazione in ingresso, vengono ipotizzate tre possibili concentrazioni in uscita. Nella Tabella 5.5 sono riportati e classificati tutti i casi presi in esame.

Tabella 5.5 - Classificazione dei 9 casi di studio

Caso	$C_{in}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$C_2$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]
1	750	2
2		25
3		50
4	1100	2
5		25
6		50
7	1500	2
8		25
9		50

## 5.2 Ottimizzazione dell'iniezione dei reagenti nelle condizioni operative medie

Prendendo come riferimento le condizioni di funzionamento intermedie (caso 5 in Tabella 5.5) e volendo ottimizzare l'iniezione di Depurcal® MG e bicarbonato, mantenendo una conversione globale fissata, le fasi seguite sono:

- ottimizzazione delle portate reagenti
- ottimizzazione del costo reagenti
- ottimizzazione del costo reagenti e prodotti solidi

Le prime due fasi sono mirate a trovare un minimo tra le portate di sorbenti introdotte e il costo dei reagenti.

Associato al costo dell'acquisto dei reattivi solidi, c'è da considerare anche il costo legato allo smaltimento delle polveri residue differenziate in base al reattivo utilizzato:

- PCR (Polveri Calciche Residue) composte da Depurcal® MG non reagito e prodotti delle reazioni sviluppate dallo stesso;
- PSR (Polveri Sodiche Residue) composte da Bicarbonato di sodio non reagito e prodotti delle reazioni sviluppate dallo stesso.

Tale spesa è considerata nella fase tre.

### 5.2.1 Ottimizzazione portate reagenti

Come precedentemente detto, tutti i calcoli vanno effettuati a conversione globale fissata (eq. 5.2), definita come la conversione calcolata tra l'ingresso in caldaia e l'uscita dal FAM, escludendo lo scrubber che, come detto nel paragrafo 4.2.3, si assume avere una conversione fissata.

$$\chi_{globale} = 1 - \frac{\dot{m}_2^{HCl}}{\dot{m}_{in}^{HCl}} \quad 5.2$$

dove:

$\dot{m}_{in}^{HCl}$  = portata di HCl in ingresso alla caldaia

$\dot{m}_2^{HCl}$  = porta di HCl in uscita dal FAM



Fissando la conversione al primo stadio (caldaia), indica con “ $\chi_1$ ”, la conversione al secondo (torre di reazione più FAM), indicata con “ $\chi_2$ ”, varierà in funzione di essa secondo l’eq. 5.3:

$$\chi_2 = 1 - \frac{1 - \chi_{globale}}{1 - \chi_1} \quad 5.3$$

L’andamento che ci si aspetta, graficando i dati di “ $\chi_2$ ” in funzione di “ $\chi_1$ ”, è del tipo riportato in Figura 5.2. Si può osservare che il massimo valore ottenibile, per entrambi gli stadi, è proprio il valore di conversione globale.

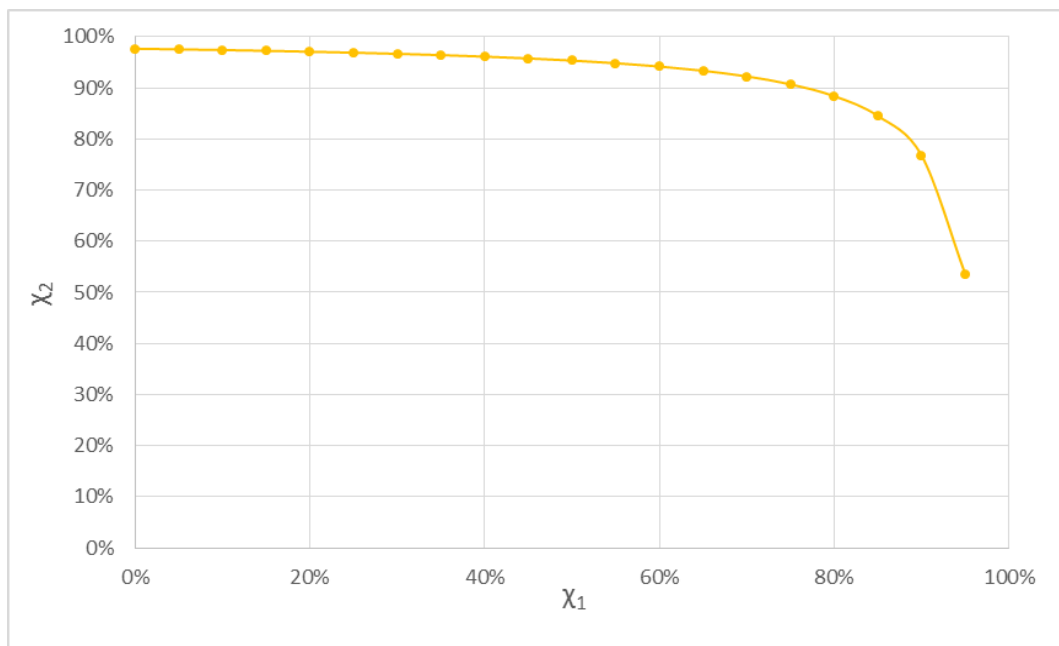


Figura 5.2 - Andamento della conversione al secondo stadio ( $\chi_2$ ) in funzione di quella al primo ( $\chi_1$ ) nel caso 5; il valore massimo raggiunto per entrambe le conversioni è pari al valore della conversione globale

L’obiettivo in tale sezione è quello di ricavare le portate dei reagenti solidi iniettati. Conoscendo il valore dei parametri caratteristici dell’impianto, calcolati nel paragrafo 4.3.1 e 4.3.2, rispettivamente indicati con “ $a_1$ ” quello del Depurcal<sup>®</sup> MG “ $a_2$ ” quello del bicarbonato di sodio, avendo fissato i valori di “ $\chi_1$ ” si possono ricavare i valori di “ $rs_1$ ” e “ $rs_2$ ” dalle equazioni 5.4 e 5.5:

$$\chi_1 = \frac{rs_1^{a_1} - rs_1}{rs_1^{a_1} - 1} \quad 5.4$$

$$\chi_R = \frac{rs_2^{a_2} - rs_2}{rs_2^{a_2} - 1} \quad 5.5$$

che sono rispettivamente il valore del rapporto stechiometrico del Depurcal<sup>®</sup> MG (5.4) e del bicarbonato di sodio (5.5).

Si ricorda che, come riportato nella sezione 4.2.2, la conversione al secondo stadio è in realtà determinata dalla combinazione del contributo legato al reattore più quello del FAM e, avendo considerato separatamente la conversione legata alla torta reagente che si forma sul filtro, il valore di conversione del reattore ( $\chi_R$ ) è calcolato come:

$$\chi_R = \frac{\chi_2 - \chi_{FAM}}{1 - \chi_{FAM}} \quad 5.6$$

Considerando la stechiometria delle reazioni sviluppate dai sorbenti e riportate nel capitolo 3, è ora possibile calcolare le moli di reagente effettivamente introdotte al sistema secondo la 5.7 per entrambi i reattivi.

$$\dot{n}_{eff} = rs \cdot \dot{n}_{stec} \quad 5.7$$

In Figura 5.3 è riportato il consumo di Depurcal<sup>®</sup> MG e del bicarbonato in funzione della conversione al primo stadio e, cosa più importante, in verde è riportato l'andamento determinato dalla somma delle due portate.

Come si può osservare, la curva somma (in verde) presenta un minimo, seppure poco pronunciato, che corrisponde ad una conversione di HCl pari a 3,7% nel primo stadio.

Il valore ottimale della portata di reagenti appena calcolato non è quello definitivo ma può variare in funzione del loro costo e smaltimento dei prodotti.

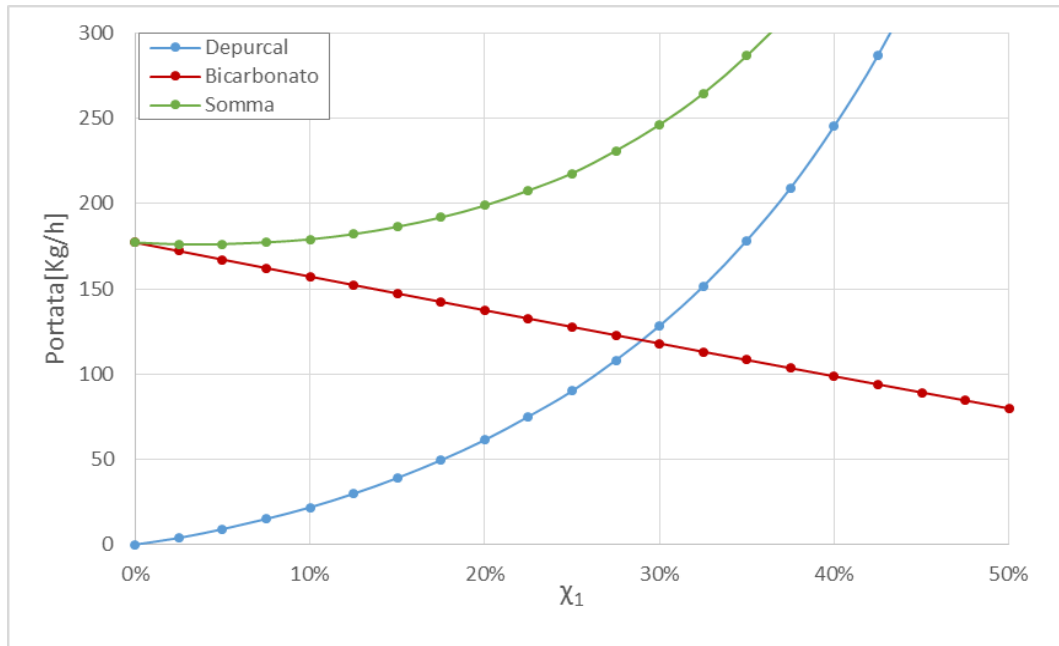


Figura 5.3 - Andamento del consumo di Depurcal<sup>®</sup> MG e del bicarbonato in funzione della conversione al primo stadio nel caso 5; la curva verde è determinata dalla somma delle due portate

### 5.2.2 Ottimizzazione costo reagenti

Dalle portate precedentemente calcolate è ora importante passare al costo per il loro acquisto.

In Tabella 5.6 sono riportati i prezzi di acquisto €/kg per il Depurcal<sup>®</sup> MG e per il bicarbonato, informazione fornita direttamente dagli ingegneri dello stabilimento e relativa al prezzo di mercato per l'anno 2015.

Tabella 5.6 - Costi in €/kg relativi ai sorbenti solidi utilizzati in impianto

Costo	€/kg
Depurcal <sup>®</sup> MG	0,104
Bicarbonato	0,244

Si osserva che il sorbente dolomitico costa meno della metà rispetto al bicarbonato, di conseguenza, moltiplicando le portate reagenti per il costo unitario e graficando la curva somma dei costi (costo bicarbonato più costo Depurcal<sup>®</sup> MG) ci si aspetta che il valore di conversione al primo stadio in corrispondenza del punto di minimo, sia più alto rispetto a quello della curva somma delle portate.

Osservando la Figura 5.4 si ottiene proprio il risultato previsto: il valore di conversione per cui si ha il minimo costo legato al solo acquisto dei reagenti corrisponde ad una conversione al primo stadio pari a 17,3%

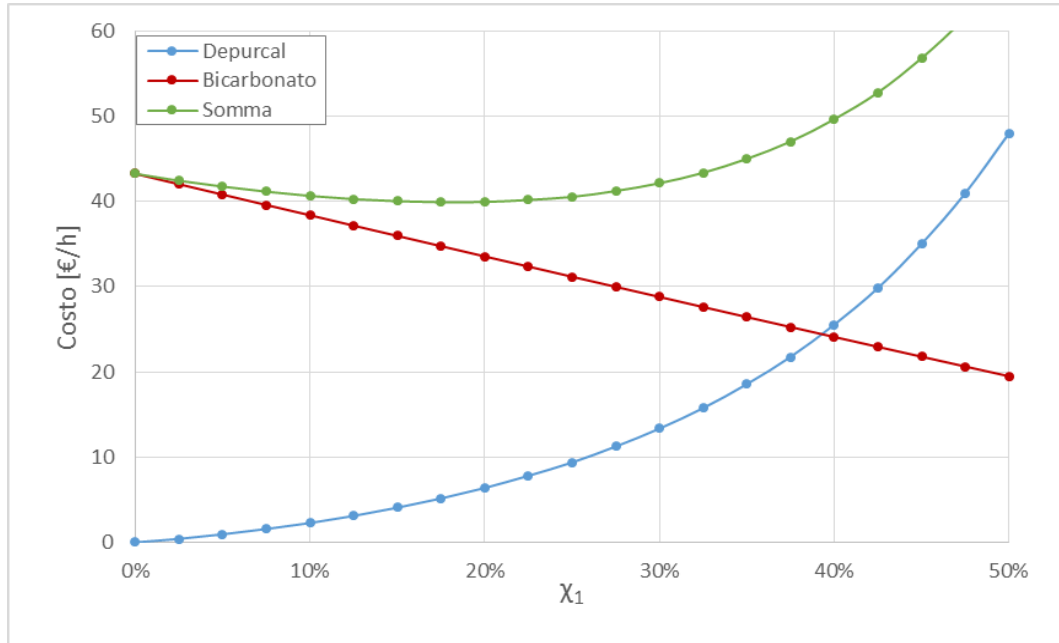


Figura 5.4 - Andamento del costo di Depurcal® MG e del bicarbonato in funzione della conversione al primo stadio nel caso 5; la curva verde è determinata dalla somma delle due costi

### 5.2.3 Ottimizzazione costo reagenti e prodotti solidi

Al fine di ottenere un quadro completo, bisogna considerare i costi collegati allo smaltimento delle polveri residue derivanti dall'utilizzo di sorbenti solidi.

Come già detto in precedenza, i sorbenti solidi devono essere iniettati in forte eccesso (sezione 1.2.2), per cui, le polveri residue da smaltire saranno costituite in parte dal sorbente non reagito e in parte dai prodotti di reazione. La somma di questi due contributi va sotto il nome di PCR (Polveri Calciche Residue) se sono legate dall'uso di Depurcal® MG e PSR (Polveri Sodiche Residue) se sono legate dall'uso del bicarbonato.

La linea fumi dello stabilimento Silea S.p.A. è dotata di un unico sistema di abbattimento delle polveri (filtro a maniche) che, essendo installato a valle della torre di reazione, è destinato alla raccolta delle polveri residue prodotte in caldaia e nella torre stessa. Di conseguenza, il costo per lo smaltimento delle PCR e PSR è lo stesso e la quantità da smaltire sarà la somma delle due.

Per effettuare il calcolo ci si rifà alla stechiometria delle reazioni riportate nei paragrafi 3.2 e 3.3.

Una volta ottenuta la portata oraria delle polveri, essa va moltiplicata per il costo unitario di smaltimento, che è stato fornito dai gestori dello stabilimento e riportato in Tabella 5.7 con riferimento al 2015.

Tabella 5.7 - Costi in €/kg relativi allo smaltimento delle polveri residue

Costo	€/kg
PCR	0,167
PSR	0,167

Considerando la somma complessiva dei costi di acquisto dei due reagenti e dello smaltimento delle relative polveri prodotte, riportando il risultato in funzione della conversione al primo stadio, curva verde in Figura 5.5, il punto di ottimo per le condizioni operative intermedie dell'impianto, caso 5, facendo riferimento alla Tabella 5.5 è in corrispondenza della conversione al primo stadio pari a 6,9%.

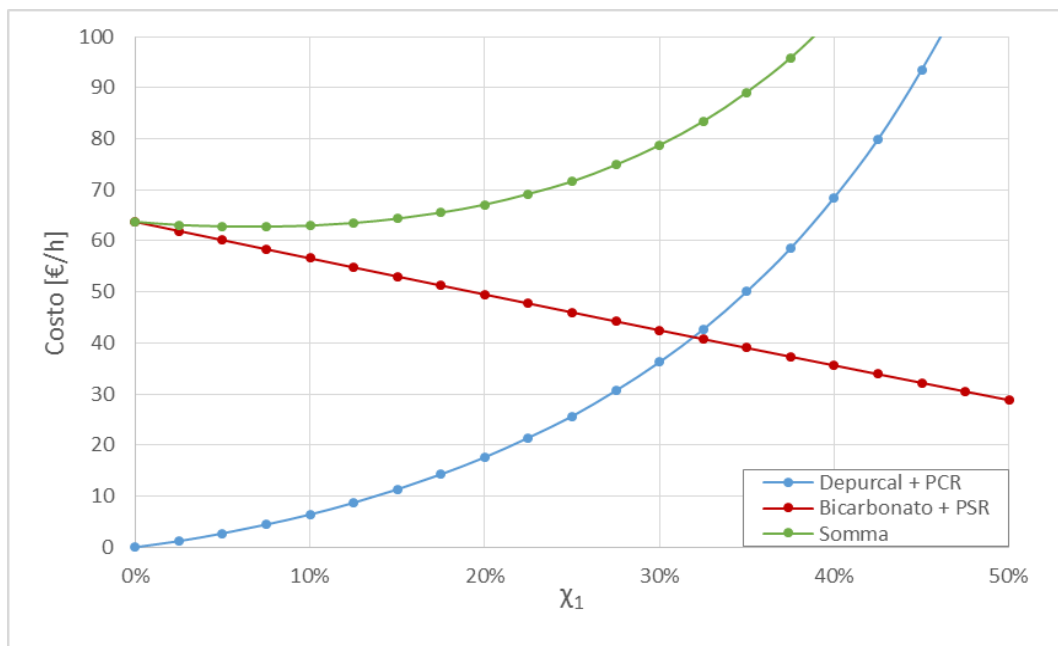


Figura 5.5- Andamento del costo di Depurcal<sup>®</sup> MG e del bicarbonato con i relativi costi di smaltimento delle polveri in funzione della conversione al primo stadio nel caso 5; la curva verde è determinata dalla somma delle due costi

### 5.3 Ottimizzazione dell'iniezione dei reagenti per diverse condizioni operative

La stessa procedura è stata seguita per tutti gli altri 8 restanti casi, i quali risultati sono riportati nella seguente Tabella 5.8.

Tabella 5.8 - Valori medi derivanti dall'analisi delle condizione medie dell'impianto in ingresso alla caldaia ( $C_{in}$ ) e in uscita dal filtro a maniche ( $c_2$ )

Caso	$C_{in}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$C_2$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\chi_1$ [%]		
			Ottimo portate reagenti	Ottimo costo reagenti	Ottimo costo totale
1	750	2	6,6	21,9	10,6
2		25	3,2	17,7	6,1
3		50	2,3	15,9	5,3
4	1100	2	7,5	22	10,6
5		25	3,7	17,3	6,9
6		50	2,8	16,9	5,6
7	1500	2	7,4	23,1	11,6
8		25	4,1	18,8	7,6
9		50	3,3	17,5	6,4

Come si può osservare dalla precedente tabella e dalla successiva Figura 5.6, in base ai tre casi in ingresso (750, 1100, 1500 mg/Nm<sup>3</sup>), il più basso costo ottimale per ogni caso è sempre associato alla concentrazione massima in uscita, ossia 50 mg/Nm<sup>3</sup>, in quanto è associata una conversione globale minore e quindi, anche un consumo di reagenti inferiore (e relativa riduzione delle polveri residue prodotte).

Si nota inoltre che, osservando la Figura 5.6 in cui è riportato l'andamento dei costi in funzione della conversione al primo stadio per ogni caso considerato, una possibile variazione della " $c_{in}$ ", mantenendo una " $c_2$ " fissata, incide in maniera nettamente maggiore sui costi (in alcuni casi anche più del doppio circa) rispetto ad una variazione di " $c_2$ " ad una fissata concentrazione in ingresso.

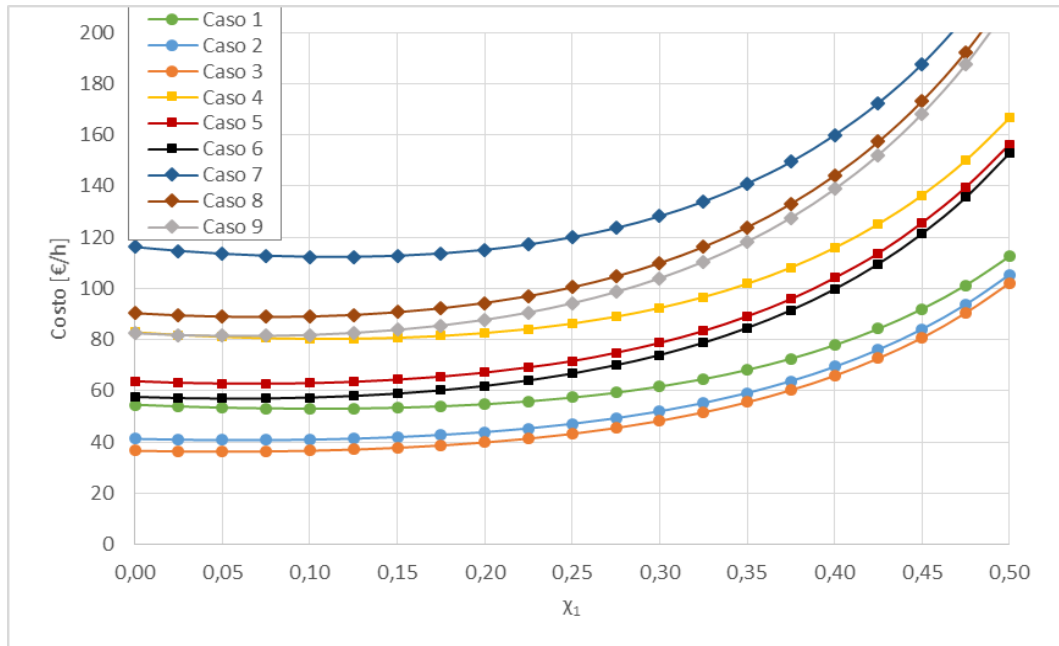


Figura 5.6 - Curve relative ai costi totali in funzione della conversione al primo stadio; con il cerchio, quadrato e rombo sono rispettivamente indicate le curve relative ad una “ $c_{in}$ ” pari a 750 mg/Nm<sup>3</sup>, 1100 mg/Nm<sup>3</sup> e 1500mg/Nm<sup>3</sup>

## 6 Conclusioni

Dallo studio approfondito della linea di trattamento fumi multistadio, dell'impianto di termovalorizzazione di rifiuti urbani e speciali, Silea S.p.A. situato a Valmadrera (LC), è stato possibile avere un quadro completo dell'impianto e delle sue possibili potenzialità.

La linea di trattamento fumi è caratterizzata da un'elevata flessibilità che comporta la necessità di effettuare un'ottimizzazione in funzione del minimo costo di esercizio, rispettando comunque i limiti di Legge sulle emissioni.

Dall'ottimizzazione dell'iniezione dei reagenti solidi, è emerso che, il Depurcal<sup>®</sup>MG, oltre a ridurre il carico medio di acidi in uscita dalla caldaia, livellare i picchi di concentrazione dei composti acidi temporanei, rendere le scorie friabili e più facilmente rimovibili attraverso i normali sistemi di pulizia presenti (martelletti, soffiatori, ecc.) e inoltre ridurre i fenomeni di corrosione di parti critiche dell'impianto (principalmente i fasci tubieri), in seguito alla minore acidità media nei fumi e dell'incrementata alcalinità residua delle ceneri leggere, permette di ridurre, anche se in maniera modesta, i costi operativi dell'impianto.

La stessa analisi, inoltre, suggerisce che l'eliminazione dello scrubber potrebbe essere una soluzione concreta (con opportune considerazioni e studi successivi), in quanto, facendo riferimento all'analisi dei costi relativa ai casi in cui la concentrazione in uscita dal FAM è stata posta uguale alla concentrazione media che si ha in uscita da uno scrubber generico ( $c_2 = 2 \text{ mg/Nm}^3$ ), il sistema combinato Depurcal<sup>®</sup> MG più bicarbonato di soda, è in grado di raggiungere comunque la conversione voluta, adempiendo anche il compito dello scrubber stesso ed evitando di conseguenza la necessità di un ulteriore trattamento degli effluenti liquidi.

Un'ultima considerazione da fare è legata al costo per lo smaltimento delle polveri residue che, attualmente, è pari alla somma del costo di smaltimento delle PCR e PSR, poiché quest'ultime sono rimosse tutte da un unico filtro a maniche installato a valle dei due stadi in serie. Se fosse installato un ulteriore sistema di rimozione delle polveri, subito dopo la caldaia e prima dell'iniezione di bicarbonato, le due tipologie di polveri potranno essere raccolte separatamente. Le PCR saranno comunque destinate allo smaltimento, ma, le PSR, ossia quelle derivanti dall'uso di  $\text{NaHCO}_3$ , potranno essere mandate a riciclaggio presso la Solvay<sup>®</sup>, con conseguente riduzione



del costo di smaltimento (che in realtà potrebbe essere legato ad un eventuale risparmio sull'acquisto del bicarbonato).

## Appendice A

Tabella 6.1 - Range di valori in corrispondenza del relativo composto analizzato per la quale lo FTIR di backup è certificato

<i>Component</i>	<i>Min. value</i>	<i>Max. value</i>	<i>U.M</i>
<i>O<sub>2</sub></i>	3	21	Vol.%
<i>H<sub>2</sub>O</i>	1	30	Vol.%
<i>CO<sub>2</sub></i>	0	15	Vol.%
<i>CO</i>	0	300	mg/m <sup>3</sup>
<i>CH<sub>4</sub></i>	0	50	mg/m <sup>3</sup>
<i>N<sub>2</sub>O</i>	0	20	mg/m <sup>3</sup>
<i>NO</i>	0	300	mg/m <sup>3</sup>
<i>NO<sub>2</sub></i>	0	30	mg/m <sup>3</sup>
<i>NH<sub>3</sub></i>	0	20	mg/m <sup>3</sup>
<i>HCl</i>	0	50	mg/m <sup>3</sup>
<i>SO<sub>2</sub></i>	0	200	mg/m <sup>3</sup>

Nel caso specifico lo FTIR di backup è installato in impianto con le seguenti caratteristiche:

- diametro interno della line del gas campione 4 mm;
- lunghezza della linea del gas campione 45 m;
- portata media del gas campione 190 L/h;

da cui si ha un ritardo della misura di  $\Delta t = \frac{L \pi d^2}{4 \dot{V}} = 10,7 \text{ s}$

## Appendice B

### Verifica allineamento FTIR del 29/09/2015

Le prove che riguardano la verifica dell'allineamento delle misure degli FTIR sono i test 1 e 2.

#### *Test 1: bypass scrubber*

La procedura seguita è la seguente:

- 13:05 Bypass scrubber;
- 13:20 Bypass SCR;
- 13:40 Reinserimento SCR;
- 14:00 Reinserimento scrubber.

#### *Analisi dei dati*

In Figura 6.1 sono riportate le perdite di carico dello scrubber e dell'SCR, permettendo di identificare chiaramente i periodi in cui sono stati bypassati.

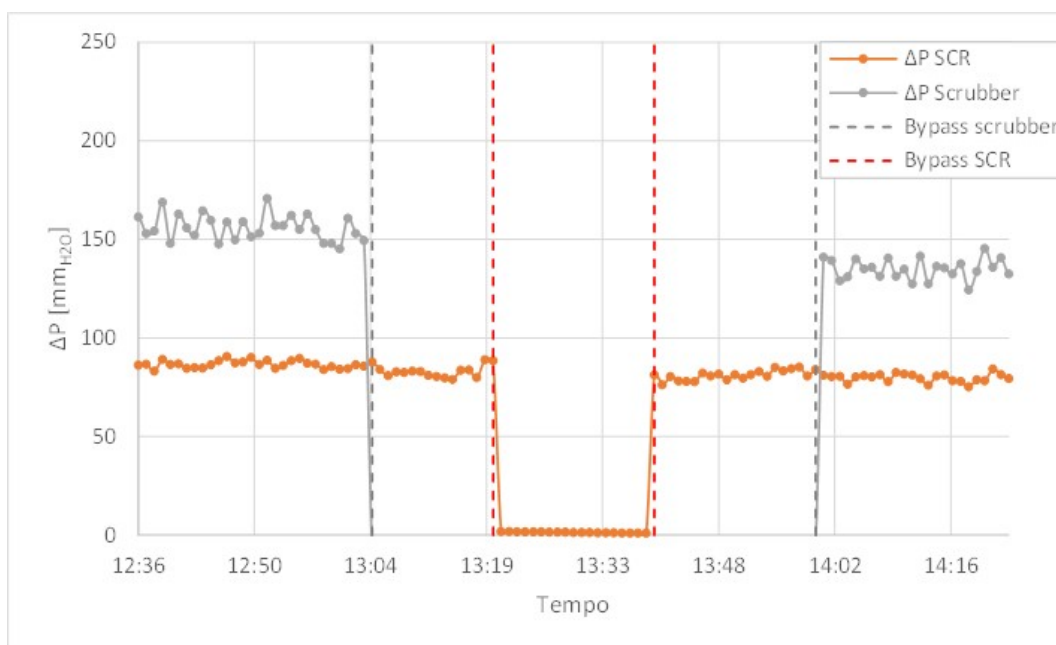


Figura 6.1 - Differenza di pressione tra monte e valle dello scrubber e dell'SCR; le linee rosso delimitano l'intervallo di tempo in cui l'SCR è bypassato mentre le linee grigie quando è bypassato lo scrubber.

Come mostrato in Figura 6.2, bypassando lo scrubber le misure della concentrazione di HCl registrate prima e dopo lo scrubber si avvicinano fino a coincidere. Tuttavia, quando si bypassa anche l'SCR, invece di restare coincidenti,

divergono con una differenza ( $\Delta c$ ) pari a  $3 \text{ mg/Nm}^3$  che in termini di conversione ( $\chi_{\text{misurata}}$ ) dall' eq. 6.1 risulta:

$$\chi_{\text{HCl,scrubber}} = \frac{C_{\text{HCl,SCR}} - C_{\text{HCl,camino}}}{C_{\text{HCl,SCR}}} = 67 \% \quad 6.1$$

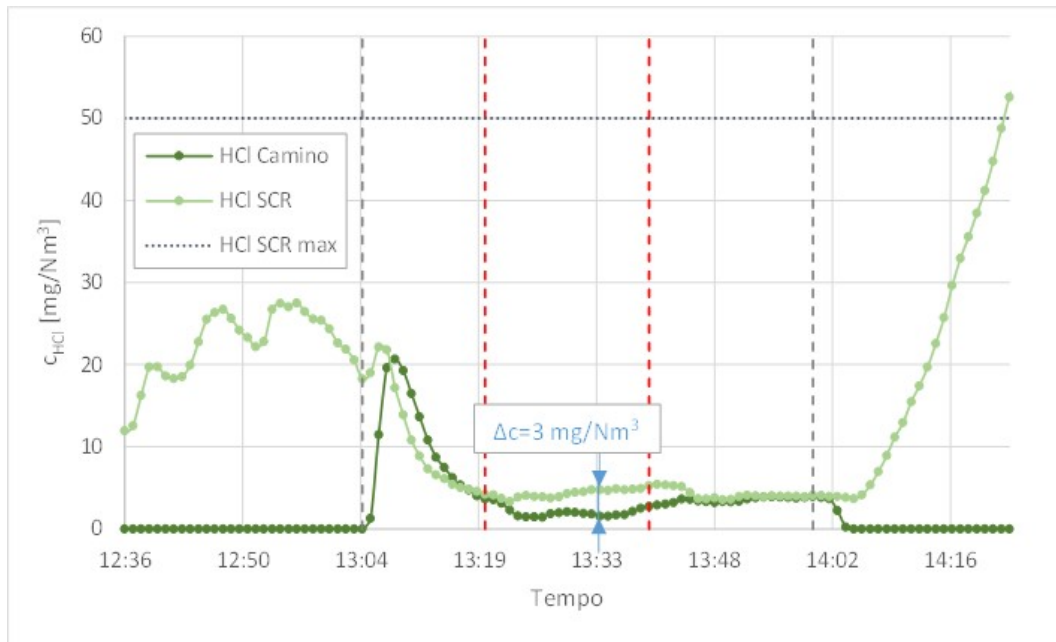


Figura 6.2 - Confronto tra le concentrazione di HCl misurate dallo FTIR di backup (installato a monte dello scrubber) e da quello a camino. Nel grafico è riportata la concentrazione massima per cui è calibrato lo FTIR di backup ( $50 \text{ mg/Nm}^3$ )

Si è pensato che tale scostamento potesse essere associato ad un'eventuale normalizzazione dei dati, ipotesi poi smentita a seguito dell'analisi della Figura 6.3 che mostra le concentrazioni di HCl al camino e ad ingresso SCR senza alcuna normalizzazione. L'andamento delle due concentrazioni è molto simile a quello della Figura 6.2 e anche in questo caso le concentrazioni durante il bypass dell'SCR differiscono di circa  $3 \text{ mg/Nm}^3$  ma con una  $\chi_{\text{HCl,misurata}}$  del 57%.

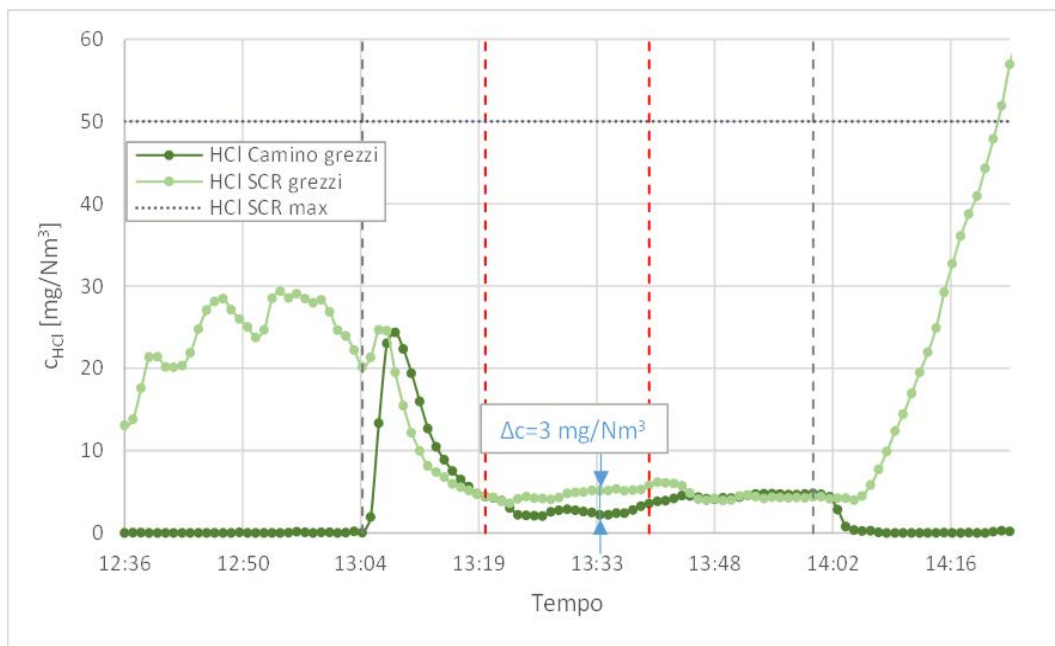


Figura 6.3 - Confronto tra le concentrazioni di HCl misurate dall'FTIR di backup (installato ad entrata SCR) e da quello a camino con dati non normalizzati. Nel grafico è riportata la concentrazione massima per cui è calibrato l'FTIR di backup ( $50 \text{ mg/Nm}^3$ ).

La Figura 6.4 mostra l'andamento della portata di  $\text{NH}_3$  iniettata a monte dell'SCR, insieme con le rispettive concentrazioni misurate dagli FTIR backup (installato tra il punto di iniezione e il reattore catalitico) e camino. Dal grafico si nota che:

- quando viene iniettata la soluzione ammoniacale, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  è superiore a quella massima per cui è calibrato lo FTIR di backup ( $20 \text{ mg/Nm}^3$ );
- l'iniezione di  $\text{NH}_3$  viene interrotta quando viene bypassato l'SCR e dopo pochi minuti la corrispondente concentrazione misurata dallo FTIR di backup diminuisce;
- dopo il bypass dell'SCR, la concentrazione misurata dallo FTIR a camino inizialmente aumenta (probabilmente per il mancato consumo da parte del catalizzatore) per poi diminuire ed allinearsi al valore misurato dallo FTIR di backup;
- dopo qualche minuto dal reinserimento del sistema SCR e corrispondente riavvio dell'iniezione di soluzione ammoniacale, la concentrazione di  $\text{NH}_3$  misurata dallo FTIR di backup aumenta.

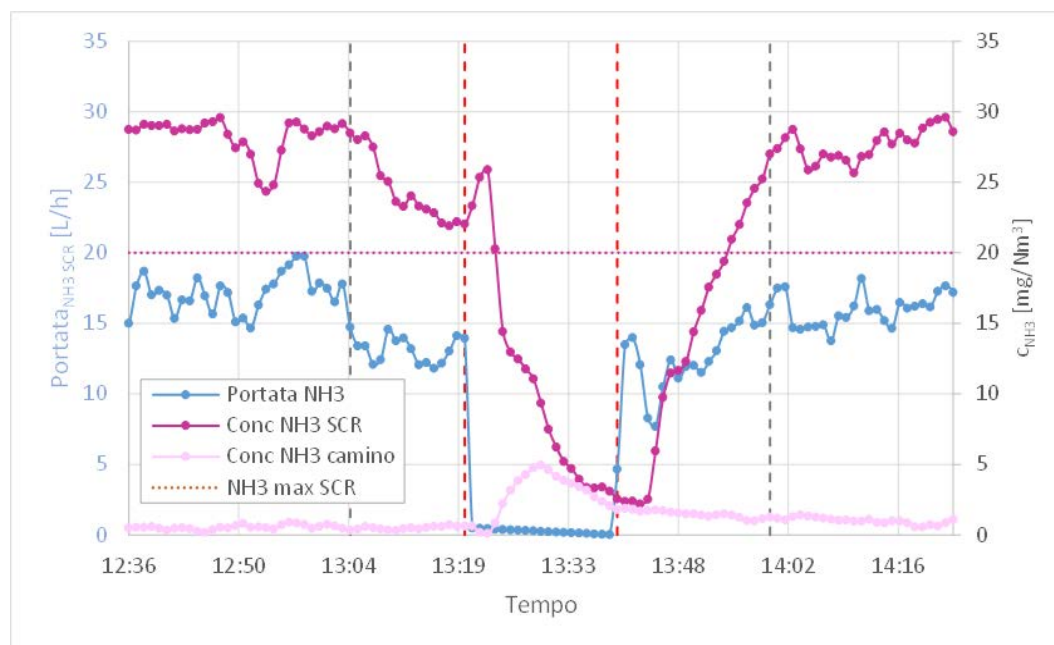


Figura 6.4 - Verifica della portata dell' $\text{NH}_3$  e corrispondenti concentrazioni all'SCR e a camino. Nel grafico è riportata la concentrazione massima per cui l'FTIR di backup restituisce una misura affidabile ( $20 \text{ mg/Nm}^3$ ).

Di seguito, la Figura 6.5 mostra come il bypass dello scrubber e poi dell'SCR incida sull'abbattimento dell'HCl. In particolare, si può osservare che:

- quando viene bypassato lo scrubber, la  $\chi_{\text{HCl,scrubber}}$  comincia a calare (dal 100 % al 1,25 %);
- dopo pochi minuti dall'esclusione dell'SCR, la  $\chi_{\text{HCl,scrubber}}$  aumenta fino al 70 % (quando il valore reale dovrebbe essere 0 %) a causa dell'aumento della concentrazione di HCl misurata dallo FTIR di backup (a camino la misura è circa costante);
- il momento dell'aumento della conversione di HCl corrisponde alla diminuzione della concentrazione di  $\text{NH}_3$  registrata dallo FTIR di backup;
- dopo qualche minuto dal reinserimento del sistema SCR, la conversione di HCl diminuisce nuovamente, scendendo fino al 10 %;
- quando si reinserisce lo scrubber, la conversione ritorna ai livelli pre-test in pochi minuti.

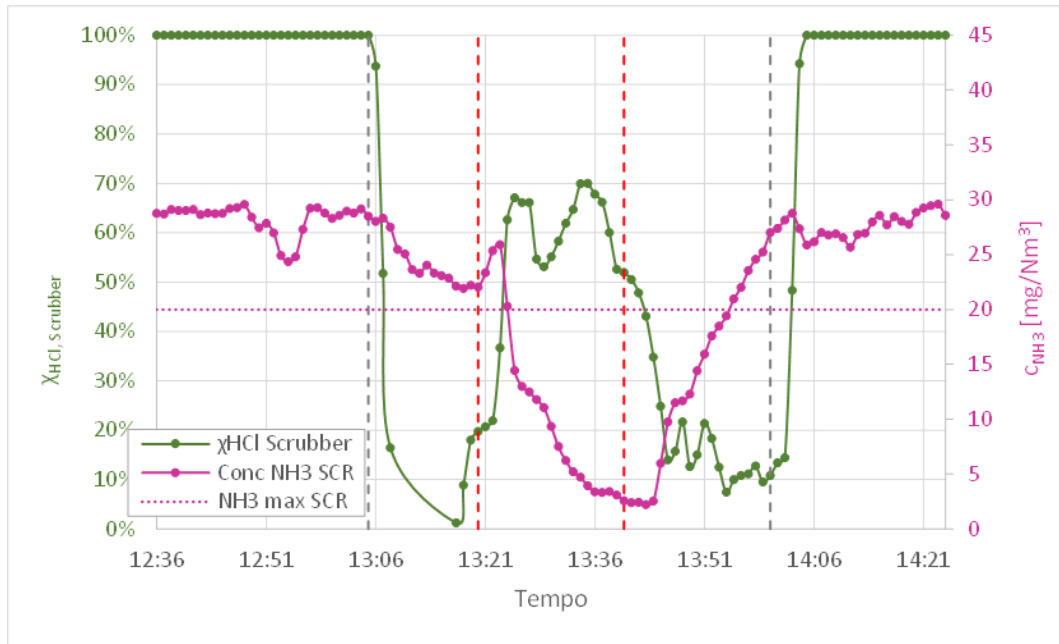


Figura 6.5 - Confronto tra la conversione di HCl tra i due punti di campionamento (entrata SCR e camino) e la concentrazione di NH<sub>3</sub> all'entrata dell'SCR. Nel grafico è riportata la concentrazione massima per cui l'FTIR di backup restituisce una misura affidabile (20 mg/Nm<sup>3</sup>).

In Figura 6.6 si può osservare che l'esclusione dello scrubber fa aumentare la temperatura a camino da 125 °C a 170 °C, mentre l'esclusione dell'SCR non sembra incidere particolarmente su tale aumento. Nel grafico sono in evidenza:

- $\Delta T$  dovuto all'attraversamento dello scrubber e SCR;
- $\Delta T$  residuo tra uscita caldaia (190 °C) e camino (175 °C), dovuto al calore perso dai fumi nelle condotte e nel FAM;

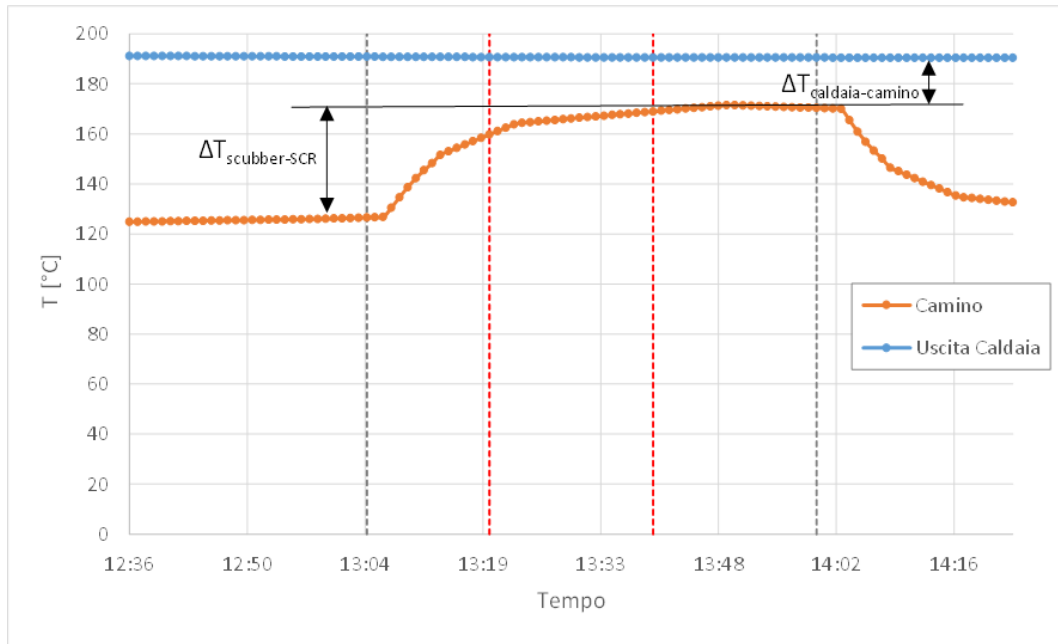


Figura 6.6 – Temperatura dei fumi registrata all’uscita della caldaia e al camino.

Per quanto riguarda l’andamento della concentrazione di  $\text{SO}_2$  in uscita caldaia è calata durante il periodo del test (da 15,67 a 0,51  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ , come mostrato dalla Figura 6.7). Ad ogni modo, si nota che all’ingresso SCR e a camino, la concentrazione cala arrivando fino a 0  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  già quando la concentrazione di  $\text{SO}_2$  in uscita caldaia era pari a 13,22  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Tale diminuzione è associabile ad un’elevata portata di bicarbonato, Figura 6.8, che contribuisce ad un abbattimento del 100% nel FAM.

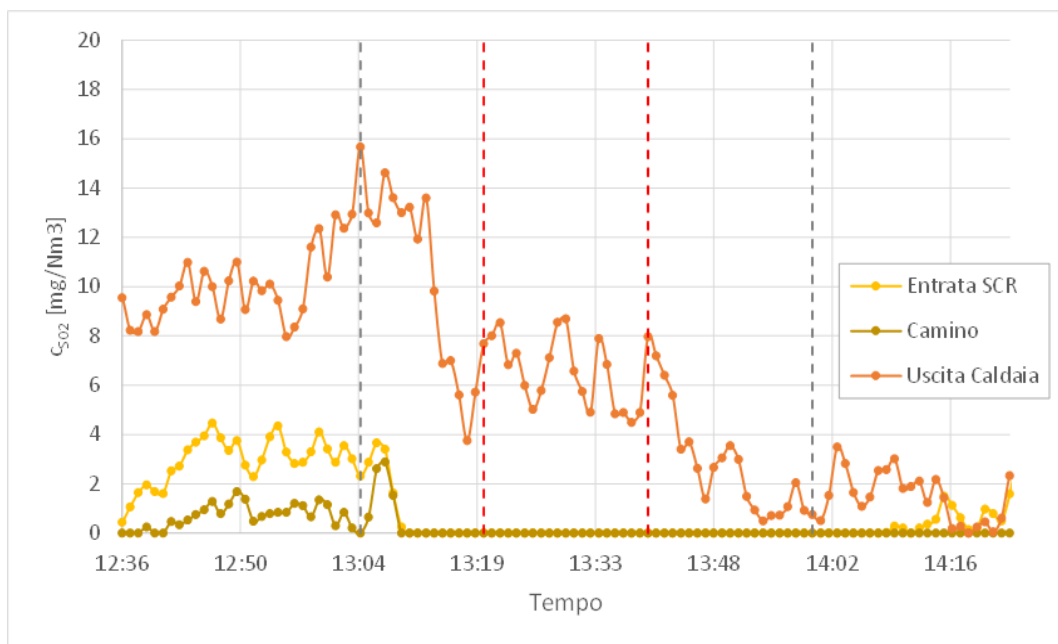


Figura 6.7 - Confronto tra le concentrazioni di  $\text{SO}_2$  misurate dagli FTIR di processo (ad uscita caldaia), di backup (ad entrata SCR), e a camino



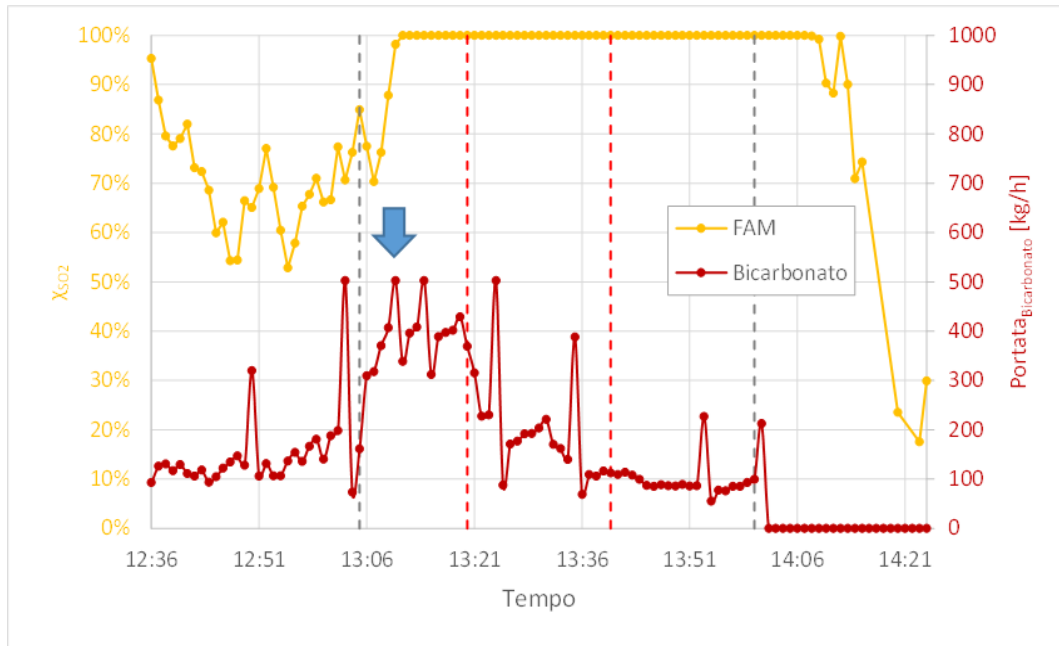


Figura 6.8 - Conversione di  $SO_2$  nel filtro a maniche (tra processo e entrata SCR) e nello scrubber (tra entrata SCR e camino) con la portata di bicarbonato; la freccia indica l'immissione di bicarbonato extra che il sistema in automatico rilascia quando lo scrubber viene bypassato.

L'aumento di bicarbonato durante il test è strettamente collegato al bypass dello scrubber; il sistema in automatico inietta più bicarbonato per un certo periodo, poi torna ad essere controllato dalle misure di  $HCl_{eq}$  a processo e a camino. Lo stesso avviene quando si reinserisce lo scrubber ma in questo caso non è visibile poiché contemporaneamente al riavvio dello scrubber è stato bloccato il bicarbonato (test 2).

In altri test tale meccanismo è emerso in modo molto più chiaro, come osservabile nella Figura 6.9 riguardante il test eseguito il 22/07/2015.

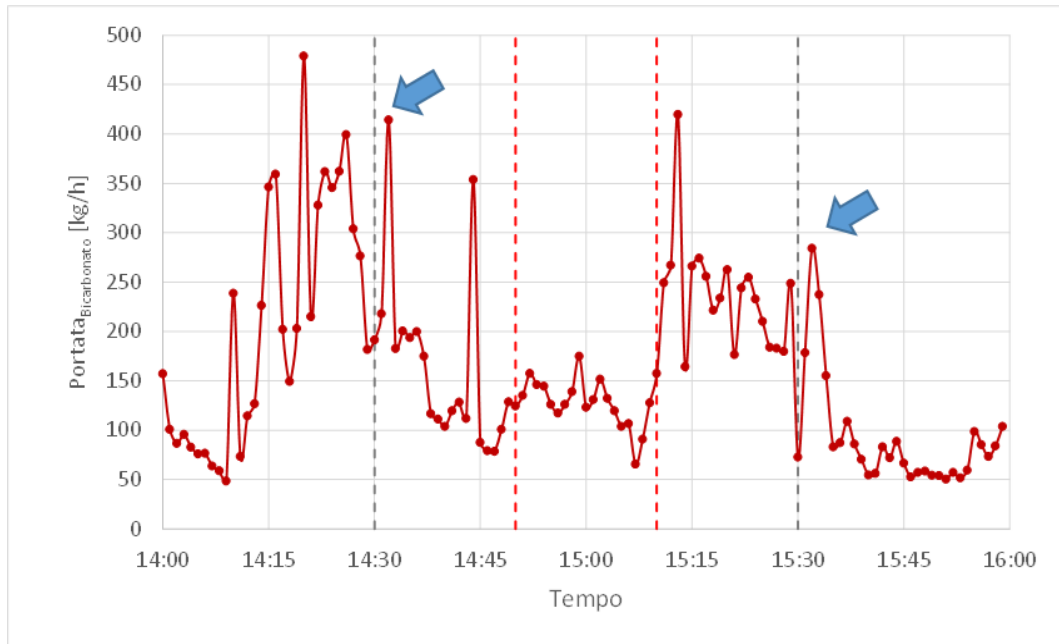


Figura 6.9 - Portata di bicarbonato del test eseguito il 22/07/2015; emerge chiaramente l'immissione extra di bicarbonato a seguito del bypass e del reinserimento dello scrubber

Dall'analisi dei dati del HF (Figura 6.10) è emerso che:

- spesso la concentrazione all'ingresso dell'SCR è maggiore di quella al camino;
- all'ingresso dell'SCR si osservano oscillazioni molto più marcate rispetto al camino

Per tali motivi entrambe le misure non risultano essere affidabili.

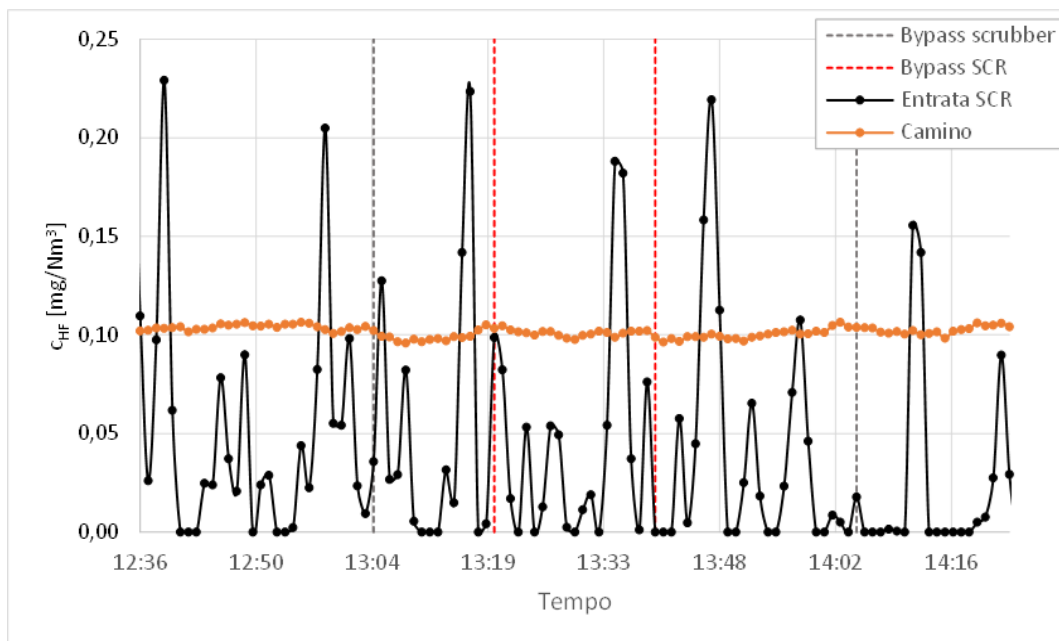


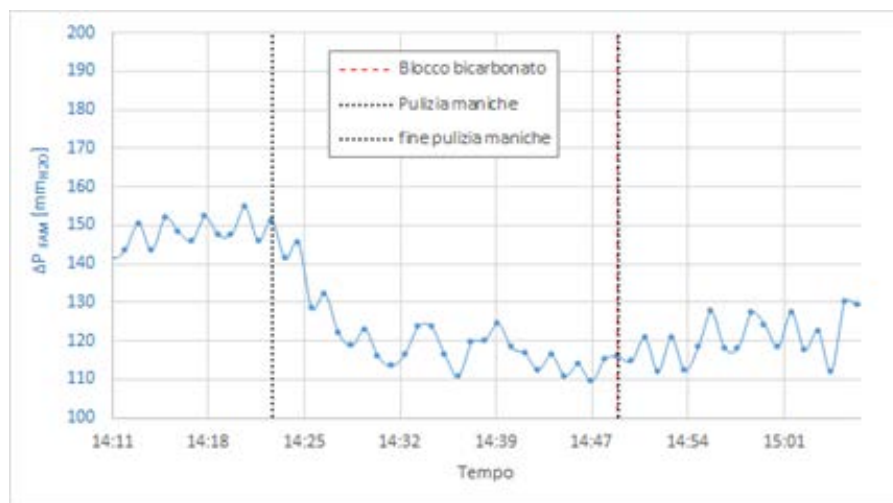
Figura 6.10 - Concentrazione di HF in ingresso al sistema SCR e al camino.

**Test 2: arresto bicarbonato**

La procedura seguita è la seguente:

- 13:12 Alzato il pH della torre da 3 a 4 (per prevenire un aumento delle emissioni)
- 13:47 Abbassato set-point Depurcal<sup>®</sup> MG da 1300 a 800 HCl<sub>eq</sub>
- 14:02 Fermata iniezione bicarbonato
- 14:23<sup>3</sup> Forzatura pulizia maniche (abbassato il set-point per la fine della pulizia da 160 a 90 mm<sub>H2O</sub>)
- 14:34<sup>4</sup> Inizio terzo ciclo di pulizia
- 14:49 Riportato ΔP a 160 mm<sub>H2O</sub> e avviato bicarbonato
- 15:01 Rialzato set-point Depurcal<sup>®</sup> MG a 1300 HCl<sub>eq</sub> e risettato pH scrubber a 3

<sup>3</sup> Orario verificato basandosi su quello fornito dai tecnici e utilizzando i dati relativi alle perdite di carico del FAM



<sup>4</sup> Non potendolo verificare ci si affida al dato fornito da Silea S.p.A.

**Analisi dei dati**

La Figura 6.11 mostra l'effettivo blocco del bicarbonato avvenuto tra le 14:02 e le 14:49.

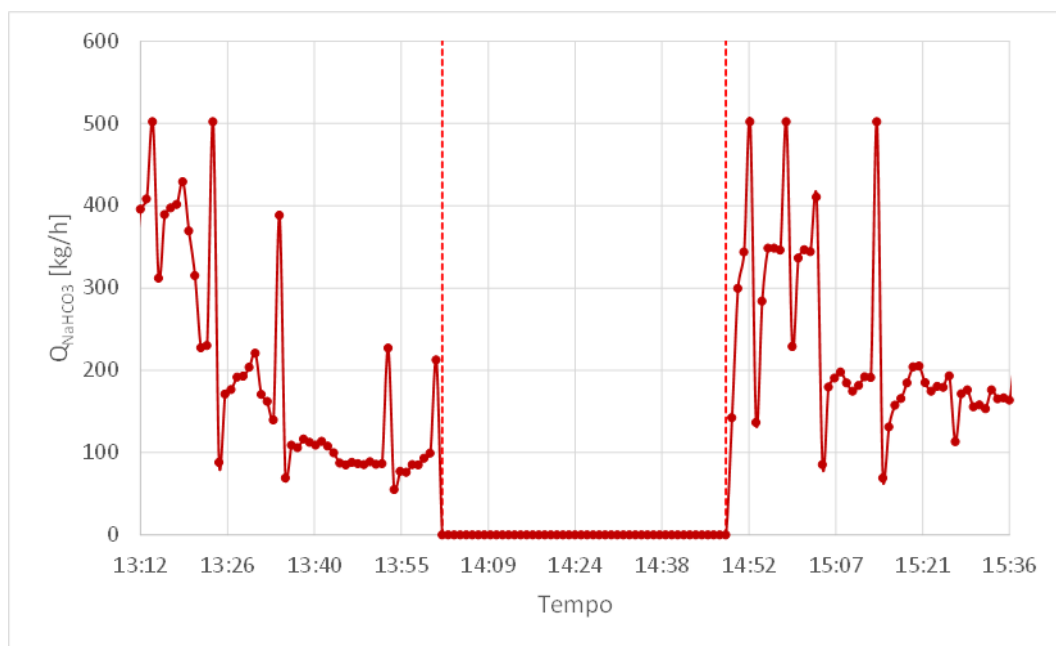


Figura 6.11 - Portata di bicarbonato a cavallo dell'arresto (dalle 14:02 alle 14:49).

Gli andamenti delle concentrazioni di HCl riportati in Figura 6.12 mostrano che quando è stata bloccata l'iniezione di bicarbonato, la misura rilevata dallo FTIR di backup aumenta fino a superare il valore di affidabilità dello strumento che è pari a  $50 \text{ mg/Nm}^3$  (indicato in figura con la linea gialla) e, successivamente, anche il valore massimo di rilevabilità dello strumento, che è pari a  $94,5 \text{ mg/Nm}^3$  (indicato con la linea rossa). Per tale motivo si è proceduto al recupero dei dati grezzi di impianto per poi effettuare la normalizzazione senza utilizzare i dati già normalizzati da impianto.

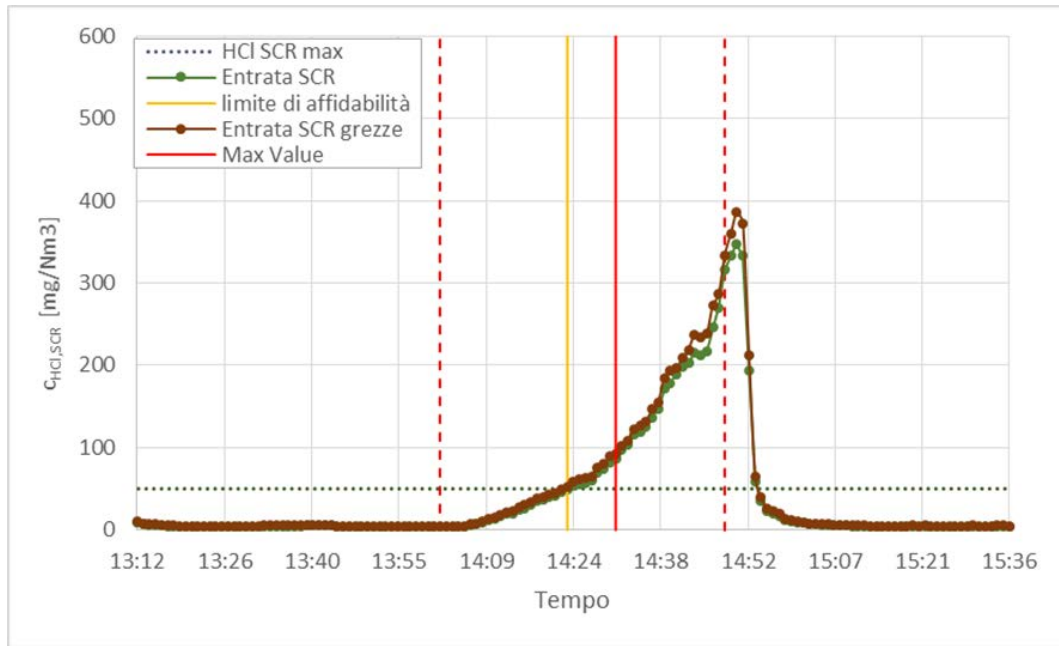


Figura 6.12 – Confronto tra la concentrazione di HCl in uscita dal FAM normalizzata e grezza; la linea arancio indica quando il limite di affidabilità dello strumento è superato mentre la linea rossa quando è stato superato il valore massimo di rilevabilità dello strumento.

In Figura 6.13 è riportata la concentrazione in uscita alla caldaia e in entrata dall'SCR mentre in Figura 6.14 è riportata la concentrazione del HCl anche a camino.

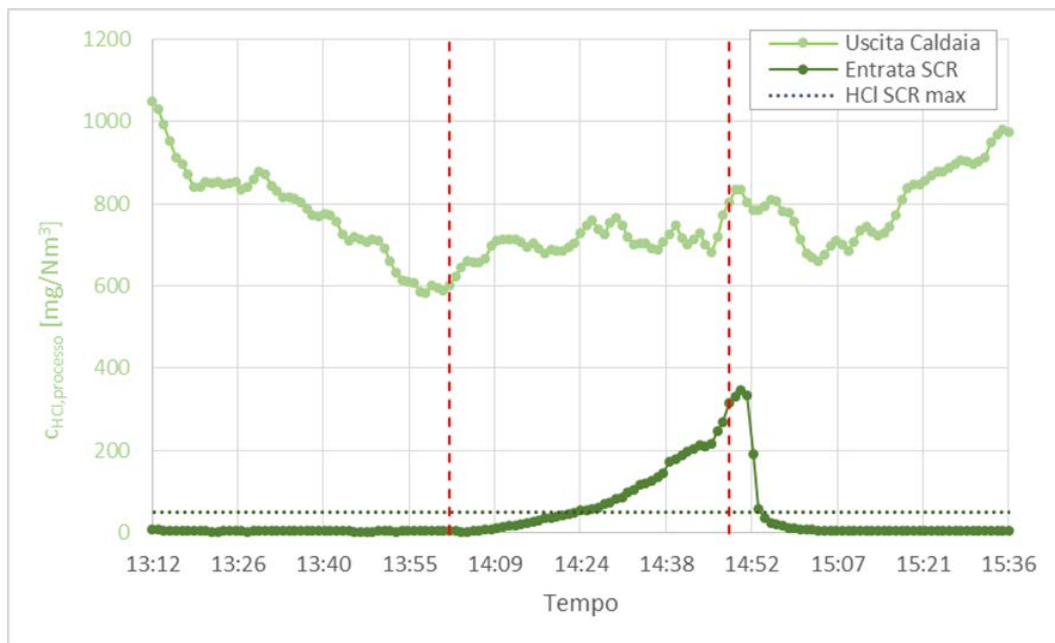


Figura 6.13 - Confronto tra le concentrazioni di HCl misurate dall'FTIR a processo (uscita caldaia) e da quello di backup (entrata SCR).

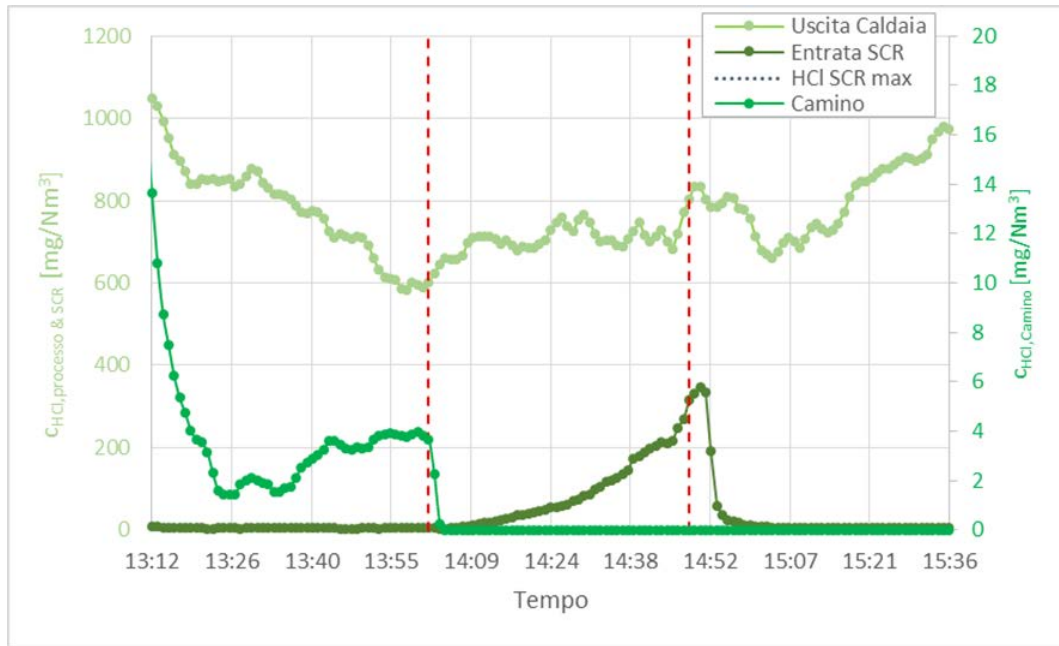


Figura 6.14 - Confronto tra le concentrazioni di HCl a processo, uscita FAM e camino.

Nella Figura 6.15 è mostrata la conversione dell'HCl nel filtro a maniche. Da notare che la linea verticale arancio individua il punto dopo il quale i valori non sono più affidabili (la certificazione dello FTIR garantisce una misura corretta solo per valori di concentrazione dell'HCl minori di 50 mg/Nm<sup>3</sup>) e la linea rossa quando il limite massimo di rilevabilità è superato.

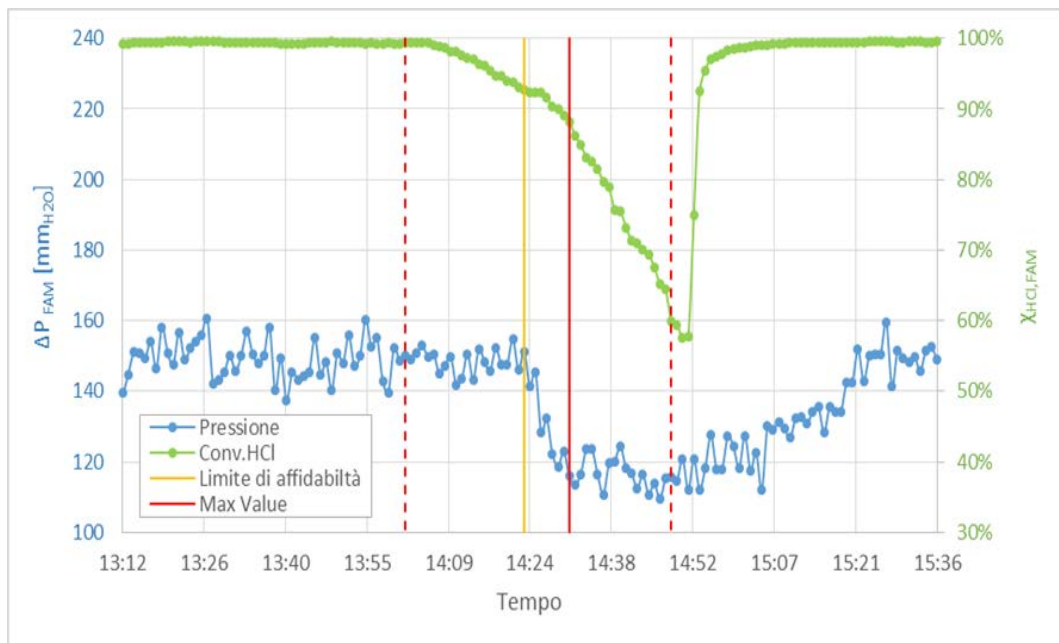


Figura 6.15 - Confronto tra la conversione dell'HCl tra i due punti di campionamento (processo e backup) e la pressione differenziale nel filtro a maniche; è mostrato il momento dopo il quale i valori vanno fuori rilevabilità massima dello FTIR (linea rossa) e quando il limite di affidabilità dello strumento è superato (linea arancio).

Di seguito è riportata la portata di bicarbonato contro la conversione di HCl.

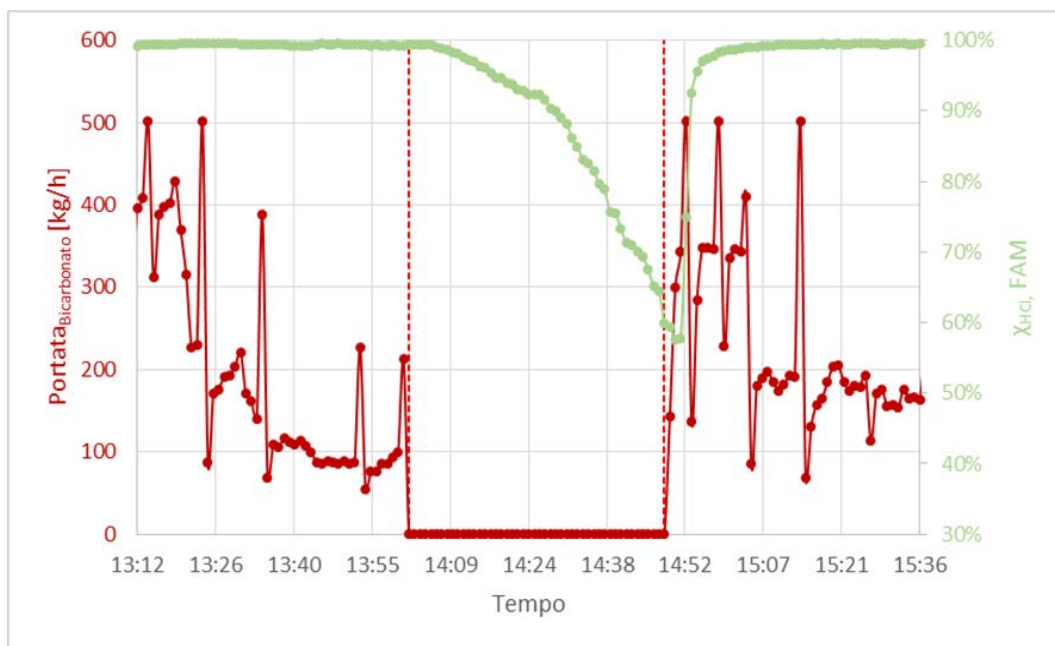


Figura 6.16 - Confronto tra la portata di bicarbonato e la conversione di HCl nel FAM.

Come ulteriore controllo si analizzano la concentrazione e la portata dell' $\text{NH}_3$  (Figura 6.17). È importante verificare che la portata sia costante, in quanto, eventuali modifiche potrebbero determinare una variazione delle concentrazioni misurate dallo FTIR di backup. Si osserva che tra le 14:32 e le 14:49 l'alimentazione di  $\text{NH}_3$  è stata bloccata senza alcuna pianificazione. Tale arresto dipende da una procedura del sistema di controllo che interviene automaticamente dopo 30 minuti dalla fermata del bicarbonato, studiata per proteggere il catalizzatore da eventuali picchi dell' $\text{SO}_2$ . Inoltre si può osservare che il problema del superamento del valore limite di calibrazione si presenta anche in questo caso poiché lo FTIR di backup è certificato fino a  $20 \text{ mg/Nm}^3$ .

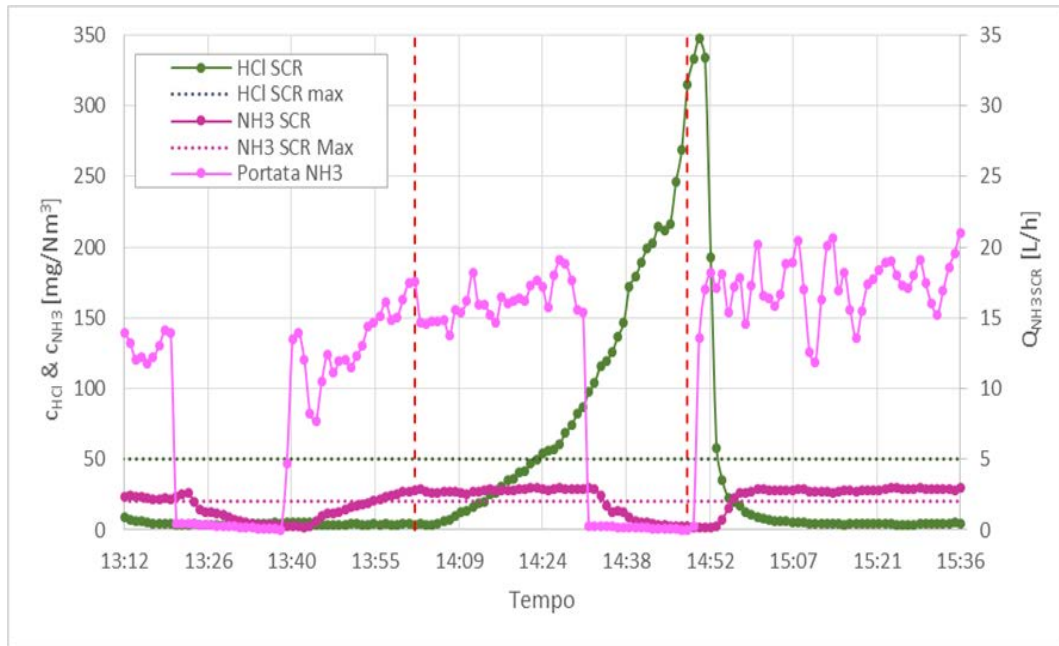


Figura 6.17 - Concentrazione dell'HCl e dell'NH<sub>3</sub> all'entrata dell'SCR (con rispettivi limiti di calibrazione dello strumento), e portata di ammoniaca.

Un ulteriore controllo è effettuato sulle perdite di carico tra monte e valle del filtro a maniche, per essere certi che continuasse a lavorare (Figura 6.18).

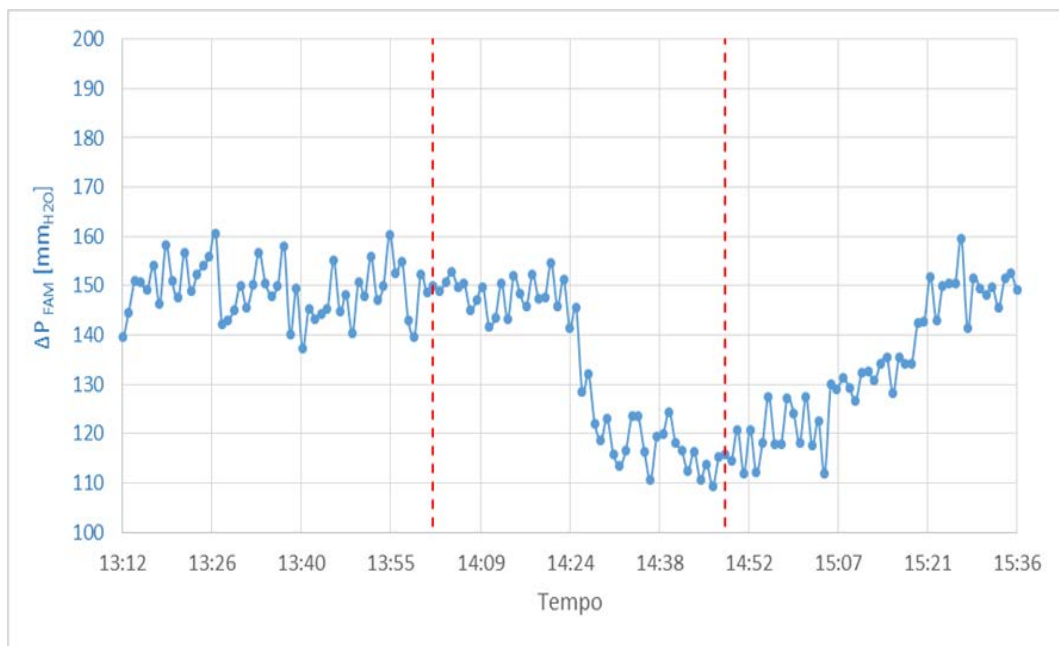


Figura 6.18 - Perdite di carico tra ingresso e uscita FAM.

Di seguito, in Figura 6.19, è riportata l'erogazione di Depurcal<sup>®</sup> MG in caldaia, in quanto anche quest'ultimo contribuisce a determinare le perdite di carico nel FAM; è inoltre riportata in celeste la pressione della linea di immissione del Depurcal<sup>®</sup> MG per verificare che ci sia stata realmente erogazione.



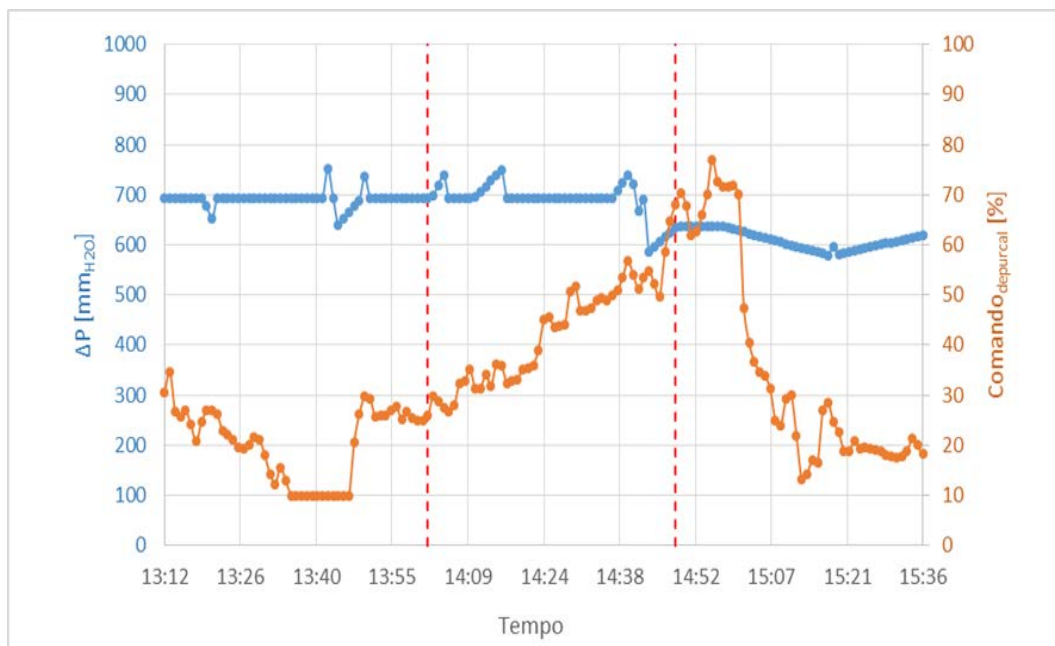


Figura 6.19 - Comando e pressione della linea di immissione del Depurcal® MG in caldaia.

Uno dei grafici più interessanti è quello riportato in Figura 6.20 che mostra le misure  $CSO_{2,processo}$  e  $CSO_{2,SCR}$ . Dopo circa 15 minuti dall'arresto del bicarbonato, come ci si aspettava, le due misure sono circa coincidenti (in figura il momento è indicato dalla freccia 1, in cui la differenza è di  $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ , quindi molto bassa rispetto al fondo scala di  $200 \text{ mg/Nm}^3$  per cui è certificato lo FTIR di processo). Tuttavia, successivamente, si ha che la misura all'SCR continua ad aumentare, ed addirittura supera quella di processo (freccia 2), fino a raggiungere una differenza di  $12 \text{ mg/Nm}^3$  nel punto indicato dalla freccia 3 (con una differenza percentuale del 6% rispetto al fondo-scala). Tale fenomeno è chiaramente rappresentato dalla Figura 6.21 che mostra il rapporto tra la concentrazione di  $SO_2$  registrata all'SCR e quella all'uscita caldaia; come si può notare durante il blocco del bicarbonato la concentrazione dell'SCR è chiaramente maggiore di quella al camino.

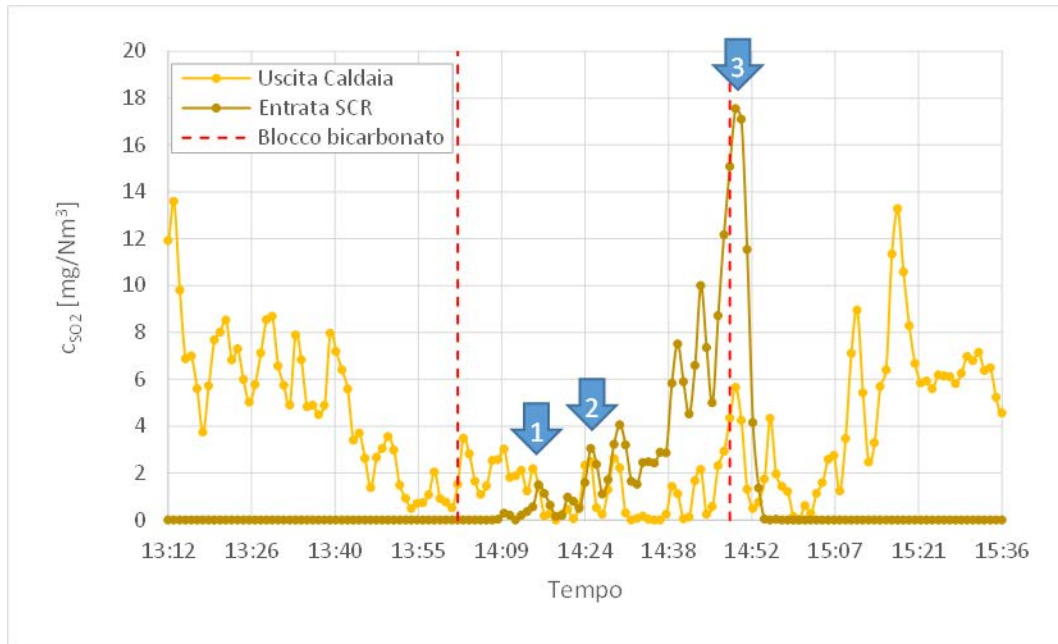


Figura 6.20 - Confronto misure di concentrazione  $SO_2$  tra l'uscita caldaia e entrata SCR.

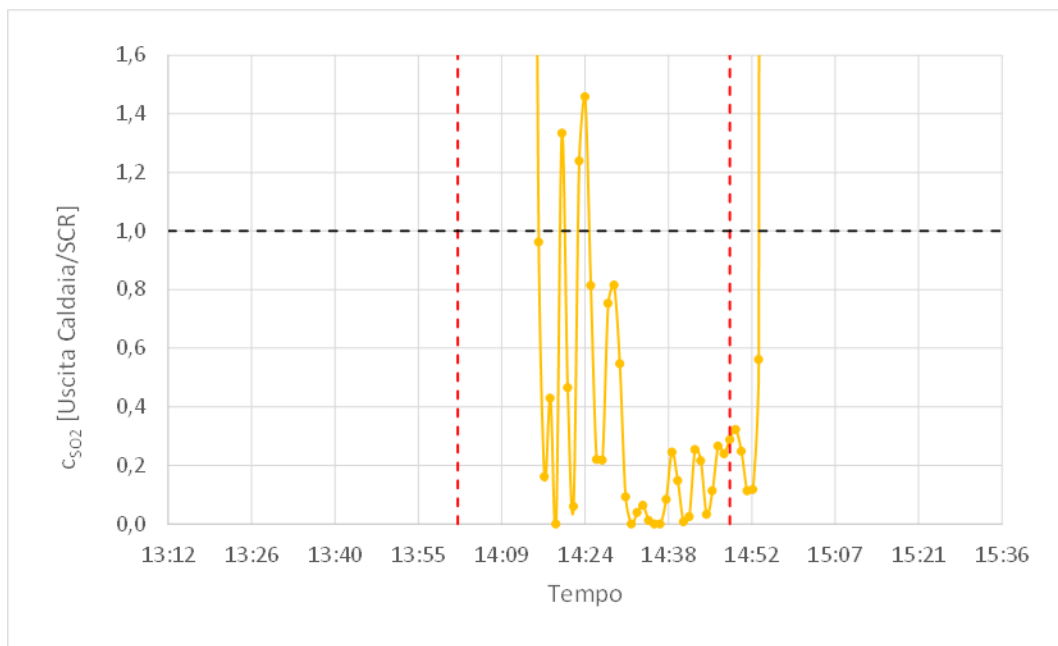


Figura 6.21 – Rapporto tra la concentrazione di  $SO_2$  all'uscita caldaia e quella registrata all'SCR.

La Figura 6.22 mostra la concentrazione di  $HF_{caldaia}$  e  $HF_{SCR}$  durante il blocco del bicarbonato. Da tale grafico ci si sarebbe aspettato che le due misure coincidessero, invece non accade affatto.

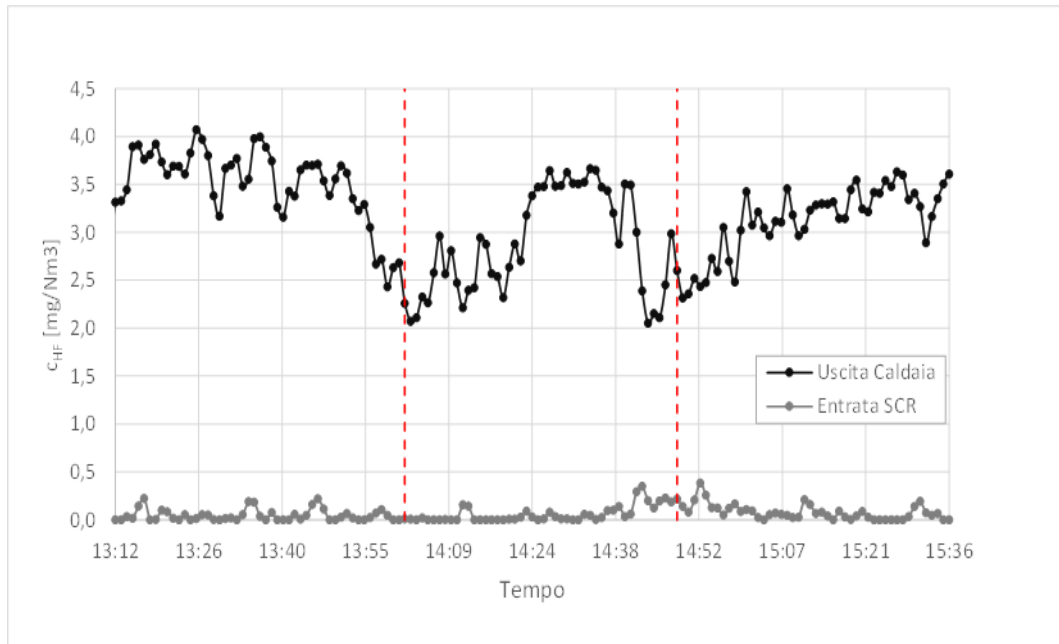


Figura 6.22 - Confronto misure di concentrazione HF all'uscita caldaia e all'ingresso dell'SCR.

Un ulteriore controllo è effettuato sulle perdite di carico tra monte e valle dell'SCR, per essere certi che continuasse a lavorare (Figura 6.23).

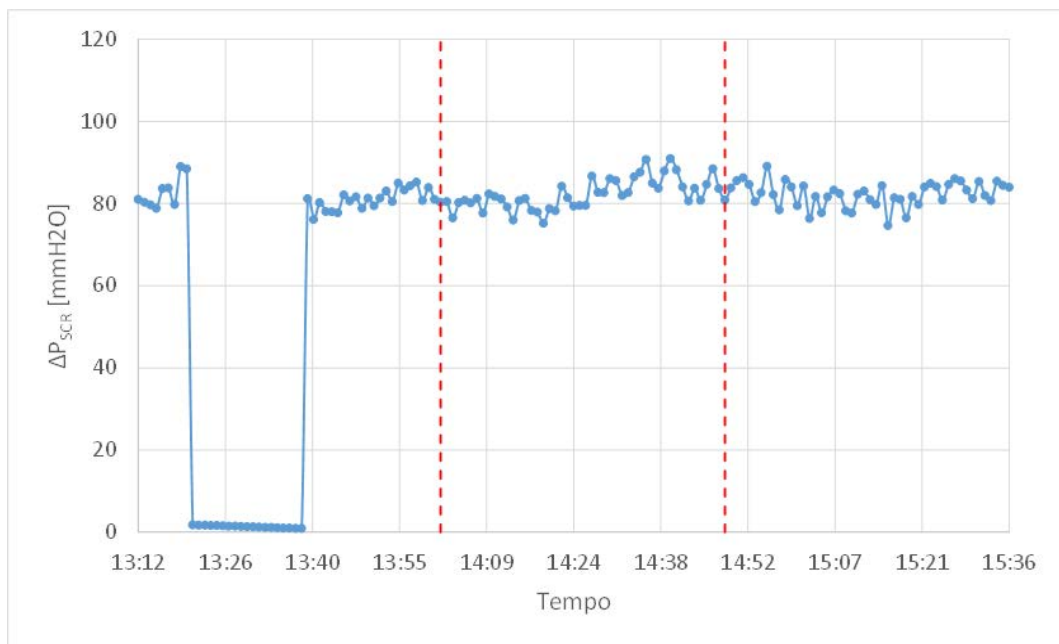


Figura 6.23 - Perdite di carico tra l'ingresso e l'uscita dell'SCR.

### ***Test 3: arresto Depurcal® MG***

La procedura seguita è la seguente:

- 17:03 Fermato Depurcal® MG
- 17:28<sup>5</sup> Avviata sequenza pulizia con martelli
- 18:15<sup>3</sup> Fine pulizia
- 18:25 Avviato Depurcal® MG

### ***Analisi dei dati***

La Figura 6.24 mostra l'andamento della pressione della linea di alimentazione del Depurcal® MG e il corrispondente comando, da cui si possono trarre alcune considerazioni preliminari:

- l'individuazione dei periodi di blocco dell'iniezione del Depurcal® MG va effettuata verificando che la pressione della linea di trasporto del Depurcal® MG sia minore di 200 mm<sub>H2O</sub> in quanto il DCS registra comunque un valore del comando pari a 10 %;
- si osserva un aumento della pressione nella linea di alimentazione del Depurcal dopo che è stato arrestato (indicato in Figura 4.6 con la freccia celeste) in quanto il sistema effettua automaticamente un soffiaggio della linea per 5 minuti senza che venga alimentato Depurcal® MG;
- nel momento in cui viene aumentato il comando del Depurcal® MG parte il flussaggio della linea (si vede l'aumento della pressione) ma il Depurcal® MG viene effettivamente alimentato dopo 5 minuti.

---

<sup>5</sup> Orario non verificabile da dati DCS quindi si fa affidamento all'informazione fornita da Silea S.p.A..

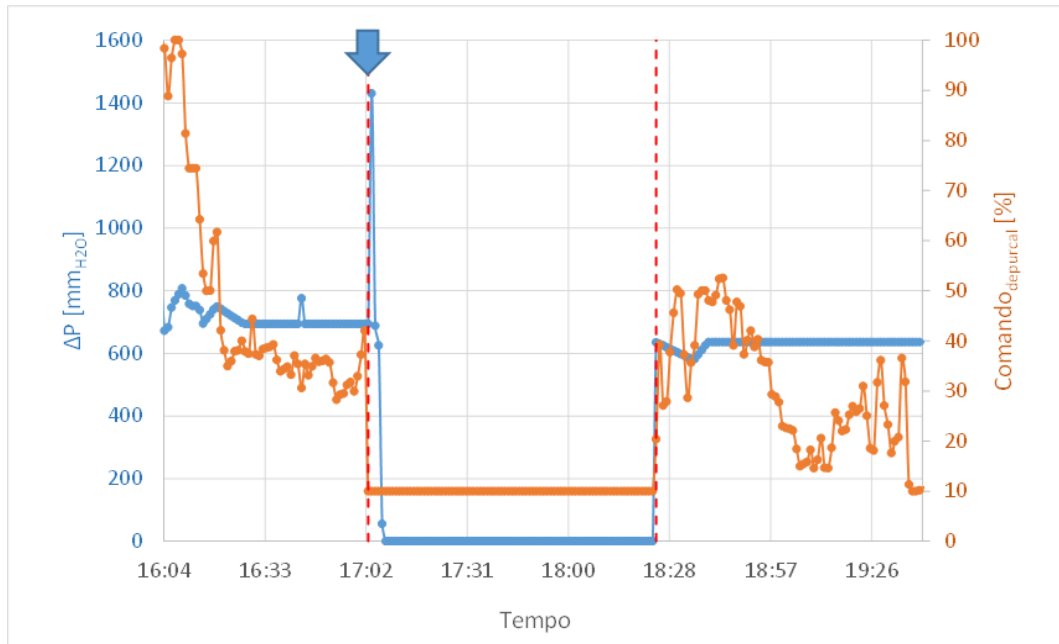


Figura 6.24 - Verifica pressione della linea di iniezione Depurcal<sup>®</sup> MG (per determinare i periodi in cui non era iniettato), mostra la pressione della linea di iniezione del Depurcal<sup>®</sup> MG in celeste e il comando percentuale in arancio.

La Figura 6.25 mostra la concentrazione di HCl in uscita caldaia e non si osserva nessun incremento dovuto all'arresto del Depurcal<sup>®</sup> MG. Si può invece osservare che, dopo il riavvio, c'è una diminuzione della concentrazione per un periodo di 11 minuti, dopo cui si ha un temporaneo aumento. Successivamente, la concentrazione continua a diminuire fino a 37 minuti dal momento del riavvio. Si deve tenere in considerazione che, al momento del riavvio del Depurcal<sup>®</sup> MG, la concentrazione di HCl stava aumentando, e quindi l'efficacia di abbattimento reale potrebbe essere maggiore rispetto a quella calcolata (che è stata ottenuta prendendo come riferimento la concentrazione di HCl al momento del riavvio).

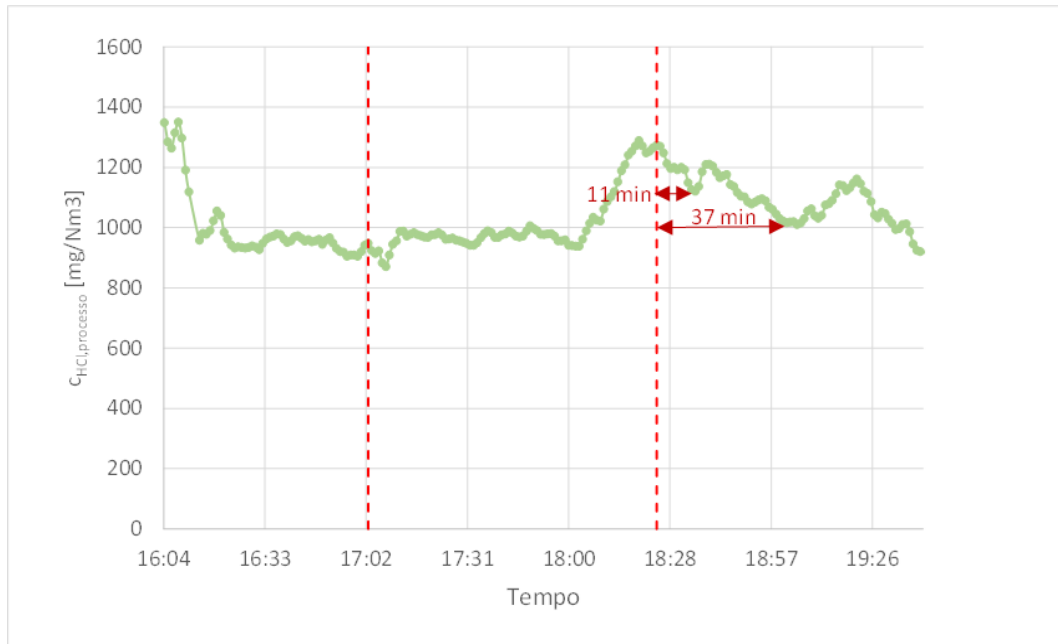


Figura 6.25 - Concentrazione di HCl misurata dallo FTIR di processo (per l'identificazione degli intervalli di risposta dopo l'arresto e il riavvio del Depurcal® MG).

Per quanto riguarda la risposta del SO<sub>2</sub> al blocco e riavvio del Depurcal® MG, si può osservare in Figura 6.26 che dopo il blocco delle 17:03 si è registrato un aumento della concentrazione di SO<sub>2</sub> della durata di 9 minuti, mentre al riavvio delle 18:25 c'è stato una rapida diminuzione della durata di 9 minuti, interrotta da un temporaneo aumento seguito da un'ulteriore riduzione che si è conclusa dopo 22 minuti dal riavvio.

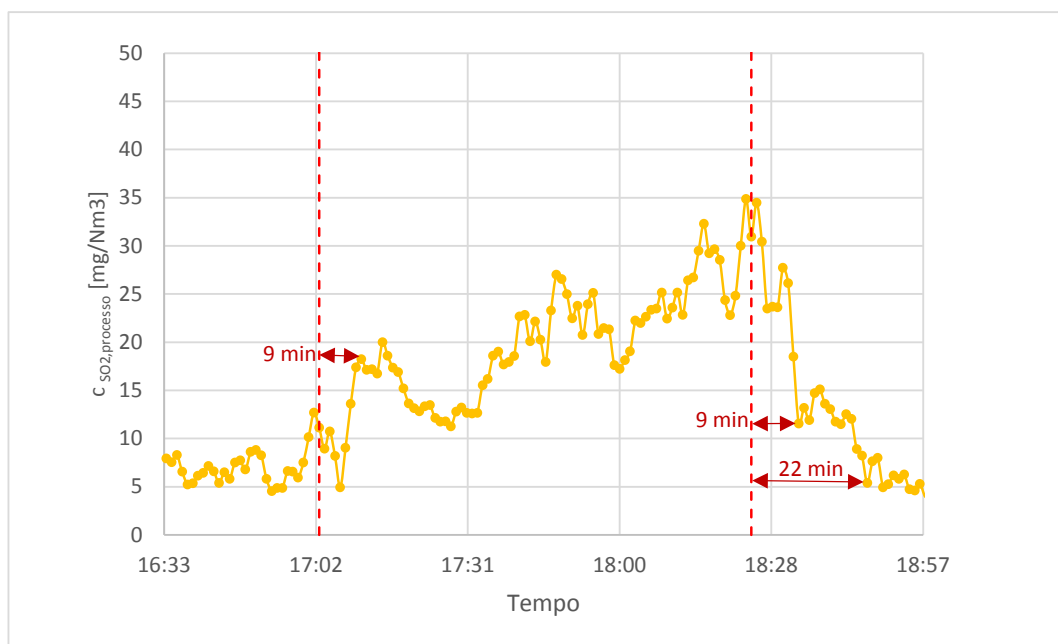


Figura 6.26 - Concentrazione di SO<sub>2</sub> misurata dallo FTIR di processo (per l'identificazione degli intervalli di risposta dopo l'arresto e il riavvio del Depurcal® MG).

La misura dell'HF all'uscita caldaia non fornisce alcun tipo di informazione, Figura 6.27.

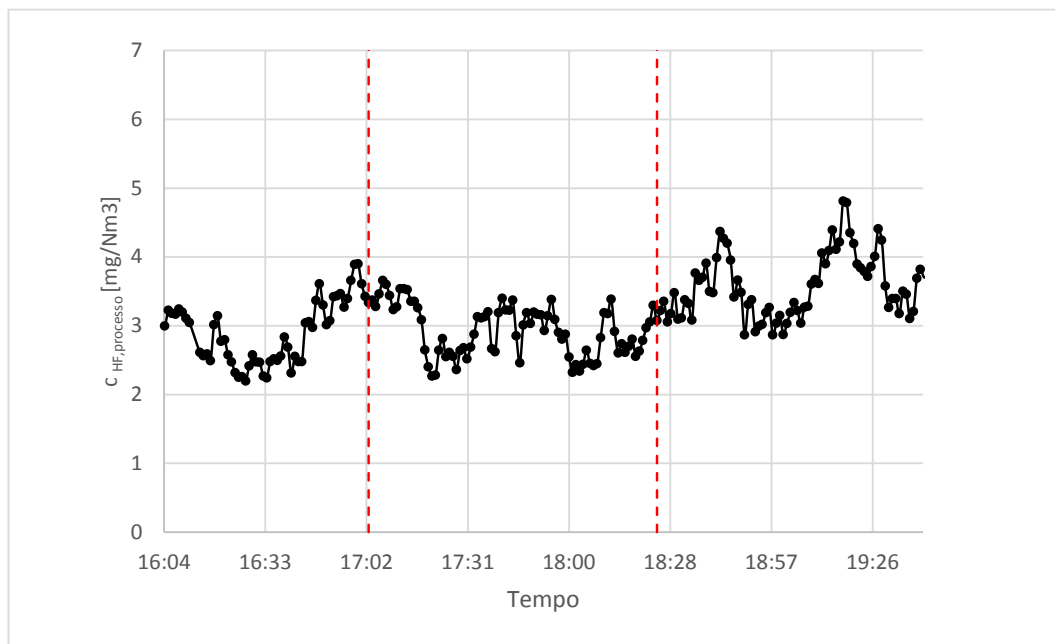


Figura 6.27 - Concentrazione di HF misurata dallo FTIR di processo (per l'identificazione degli intervalli di risposta dopo l'arresto e il riavvio del Depurcal® MG).

In Tabella 6.2 sono riportati gli intervalli dei tempi di risposta con le relative conversioni di HCl, mentre in Tabella 6.3 quelle relative al quelle di SO<sub>2</sub>.

Tabella 6.2 – Riepilogo del blocco e avvio del Depurcal® MG relativo all'HCl

Tempo [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta c_{HCl}$ [%]
17:03	Stop Depurcal® MG	947	-
18:25	Avvio Depurcal® MG	1273	-
18:36	Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	1120	-12,0% <sup>(1)</sup>
19:02	Fine 2 <sup>a</sup> diminuzione	1016	-20,2% <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>dato che la concentrazione di HCl stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal® MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore.

Tabella 6.3 – Riepilogo del blocco e avvio del Depurcal<sup>®</sup> MG relativo all'SO<sub>2</sub>

<i>Tempo</i> <i>[hh:mm]</i>		<i>Δt</i> <i>[min]</i>	<i>c<sub>SO2</sub></i> <i>[mg/Nm<sup>3</sup>]</i>	<i>Δc<sub>SO2</sub></i> <i>[%]</i>
15:03	Stop Depurcal <sup>®</sup> MG		11,1	-
15:12	Fine 1° aumento	9	17,1	35,0%
18:25	Avvio Depurcal <sup>®</sup> MG		31,0	-
18:34	Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	9	11,6	-62,7% <sup>(1)</sup>
18:47	Fine 2 <sup>a</sup> diminuzione	22	5,4	-82,6% <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> dato che la concentrazione di SO<sub>2</sub> stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal<sup>®</sup> MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore.



## Appendice C

### Calibrazione portata di Depurcal® MG

Ai fini del calcolo per l'ottimizzazione della sezione di abbattimento dei gas acidi con il Depurcal® MG nel I° stadio, risulta molto importante risalire alla portata di sorbente effettivamente erogata in caldaia (finora si è ragionato in termini di comando percentuale).

Il problema fondamentale è che in stabilimento, è presente un unico silo di Depurcal® MG destinato ad alimentare sia la Linea 1 che la Linea 3; in entrambe le linee il dosaggio di Depurcal® MG viene regolato attraverso una coclea indipendente per ogni linea.

Il numero di giri della coclea e di conseguenza la portata, è controllabile (e registrata) in DCS impostando un valore percentuale compreso tra 10÷100 e quindi, non avendo un'informazione diretta sulla portata, è necessario trovare una corrispondenza tra portata e comando percentuale.

L'ipotesi alla base della procedura adottata è che la costante di proporzionalità sia uguale per entrambe le linee e il modello (eq. 6.4) è applicato solo alla fine delle seguenti considerazioni:

- il periodo di riferimento deve essere sufficientemente lungo per ridurre l'errore dovuto dall'andamento a scalini del peso del silo di Depurcal® MG (Figura 6.28). Tale andamento è legato al fatto che la bilancia ha una sensibilità di 520 kg, per cui si registra una diminuzione della massa ad intervalli corrispondenti a tale consumo. Questo tempo si può stimare come (eq. 6.2):

$$\int_0^{\Delta t_{scalino}} \dot{m}_{Depurcal} dt = 520 \text{ kg} \quad 6.2$$

Entrando nello specifico, il consumo medio del Depurcal® MG nel periodo dal 23/07/2015 al 09/08/2015 è di 68,23 kg/h, per cui è necessario che i periodi di riferimento siano superiori al tempo medio degli scalini:

$$\Delta t_{\text{campionamento}} \gg \Delta t_{\text{scalino}} = \frac{520 \text{ kg}}{68,23 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} = 7,62 \text{ h} \quad 6.3$$

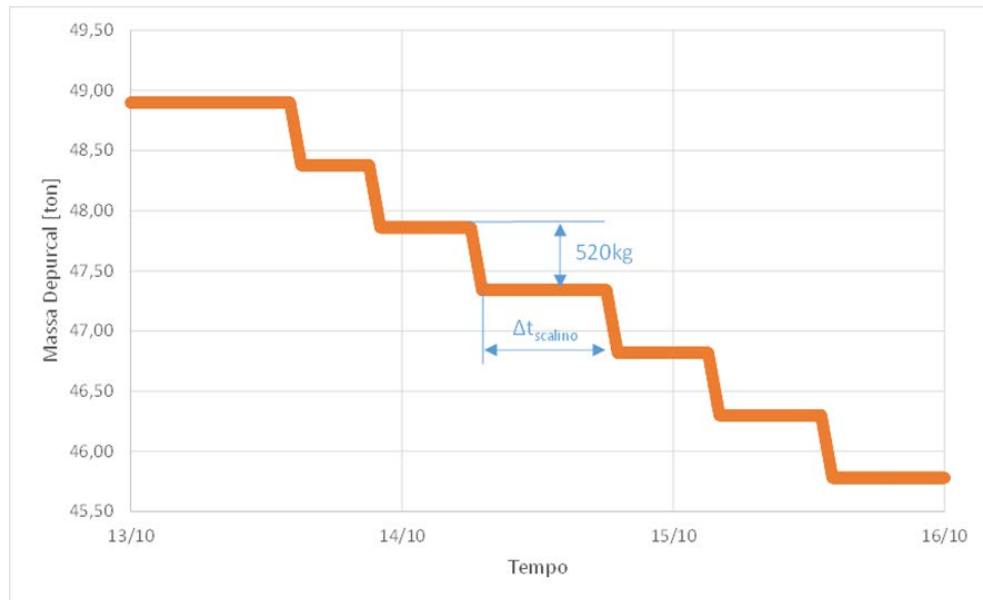


Figura 6.28 - Esempio dell'andamento di svuotamento del silo di Depurcal® MG.

- Il silo non deve avere reintegro di Depurcal® MG nel periodo considerato.
- Verificare che la pressione del condotto di iniezione di Depurcal® MG sia maggiore di 200 mm<sub>H2O</sub> in quanto, quando la coclea è ferma, in DCS, compare comunque il valore minimo (10%).
- Applicazione del modello usando l'eq.6.4:

$$\dot{m}_{out} = k \cdot \% \quad 6.4$$

con:

$\dot{m}_{out}$  = portata in uscita dal silo, calcolata come il rapporto tra la differenza dei pesi e il corrispondente  $\Delta t$

$k$  = costante di proporzionalità

$\%$  = somma dei comandi percentuali delle due linee

In questo modo è possibile calcolare una “ $k$  media” per le due coclee.

Nella Tabella 6.4, di seguito riportata, sono elencati tutti i periodi analizzati con eventuali note.

Come ulteriore analisi si è pensato di cercare dei periodi in cui la L1 sia stata bloccata in modo tale da poter calcolare direttamente la “ $k$ ” per la L3.

Quindi, facendo riferimento sempre alla Tabella 6.4, la colonna denominata “*K-calibrato*” si riferisce al calcolo del “ $k$ ” in momenti in cui la Linea 1 era inattiva e nella corrispondente casella delle note è riportato il numero di gradini che è stato possibile prendere in esame (e quindi l’affidabilità del calcolo).

Considerando le giornate di blocco più significative della Linea 1, ovvero 16-17 e 26-27 Maggio 2015, alle quali corrisponde l'intervallo di tempo più grande possibile, è emerso che il valore medio delle due coppie di giornate è molto prossimo a quello riferito dagli ingegneri dello stabilimento Silea S.p.A., che, suggerendo un valore di  $K$  pari a 2, hanno confermato tale stima.

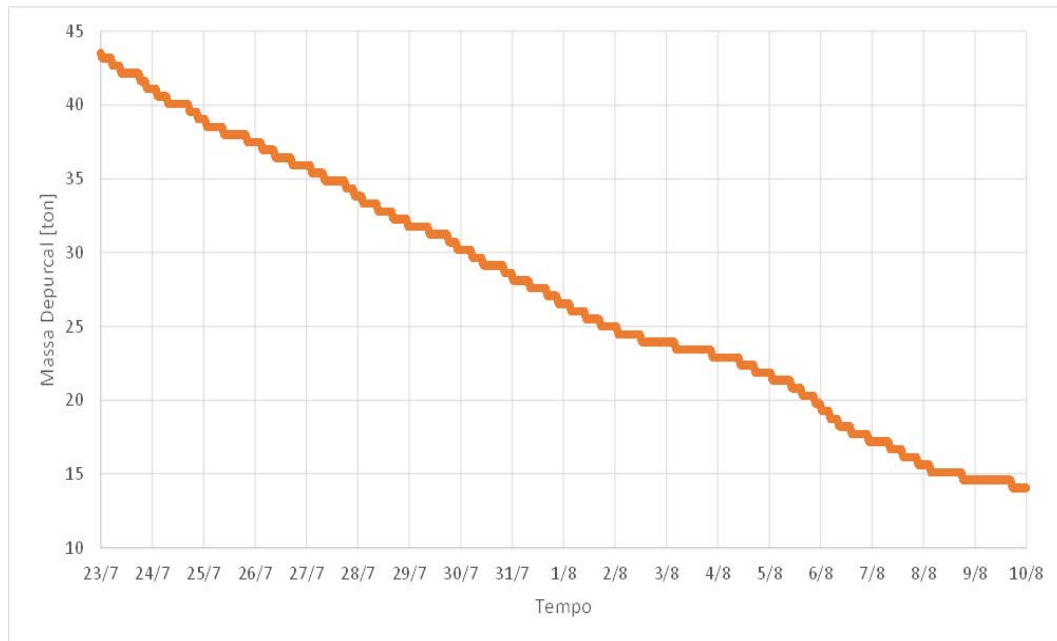
Di seguito si riporta un esempio di applicazione del metodo.

Tabella 6.4 - Sommario dei periodi analizzati e relativi fattore di proporzionalità per la portata di Depurcal® MG. I periodi in grassetto sono quelli di maggior interesse; Ng=numero di gradini.

<i>Data</i>	<i>Giorni</i>	<i>Step (min)</i>	<i>k<sub>media</sub></i> <i>L1+L3</i>	<i>k<sub>calibrato</sub></i>	<i>Note</i>
06/08/2014	1	1	1,18	0,81	L3 inattiva; Ng=2
11/10/2014	1	1	1,97		
13-15/10/2014	3	1	1,16		
13/10/2014	1	1	1,30		
14/10/2014	1	1	1,13		
15/10/2014	1	1	1,06		
16/10/2014	1	1	1,31		Pressione L1 cost. durante l'intera giornata (L3 normale)
17/10/2014	1	1	1,07		
11/04/2015	1	1	1,67	0,93	L3 inattiva; Ng=2
<b>16-17/05/2015</b>	2	1		<b>2,13</b>	L1 inattiva; Ng=1 (intasamento L3 per una durata di circa 10 ore su un intervallo di 32 h)
<b>26-27/05/2015</b>	2	1		<b>1,75</b>	L1 inattiva; Ng=2 (L1 attiva per 22 minuti su un intervallo di 29 h)
22/05/2015	1	1	1,15		
03/06/2015	1	1	1,71		
22/07/2015	1	1	1,06		
23/07-09/08/2015	18	1	1,05		
23-29/07/2015	7	1	1,20		
27/07/2015	1	1	1,15		
29/07/2015	1	1	1,07		
30-5/07-08/2015	7	1	0,93		
04/08/2015	1	1	0,62		
08/08/2015	1	1	1,17		
5-9/08/2015	5	1	1,01		
11-12/08/2015	2	1	1,70		

*Esempio: Periodo dal 23/07/2015 al 09/08/2015*

Come si può osservare in Figura 6.29, è stato scelto un intervallo di tempo tale da non avere interferenze nei calcoli dovuti a un reintegro della massa di Depurcal nel silo.



*Figura 6.29 - Consumo di Depurcal tra il 23/07/2015 e il 09/08/2015.*

La Figura 6.30 mostra che entrambe le linee, L1 e L3, non hanno avuto funzionamenti anomali.

Le medie orarie sono riferite ai dati tal quali, ma nei calcoli i momenti in cui la pressione è minore di 200 mmH<sub>2</sub>O sono stati eliminati.

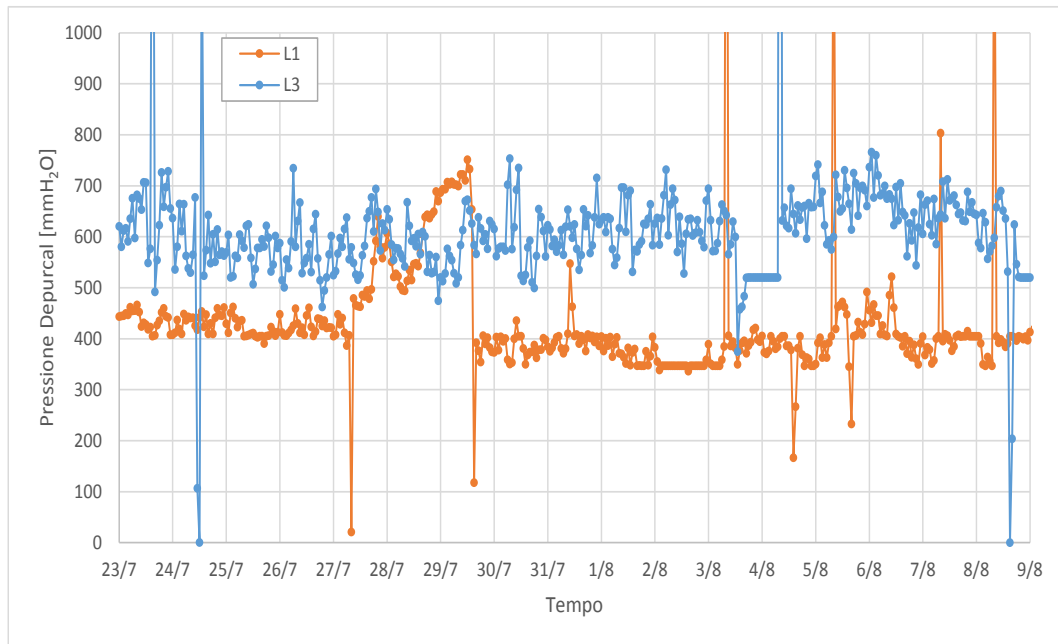


Figura 6.30 – Medie orarie della pressione dell'aria di trasporto del Depurcal alimentato alle linee 1 e 3. Quando è inferiore a 200 mmH<sub>2</sub>O non c'è dosaggio di Depurcal.

Il fattore di proporzionalità risultante sul periodo di 18 giorni è:

$$k_{media\ 1+3} = 1,05 \frac{kg/h}{\%}$$

Per la sola Linea 3 il fattore di proporzionalità dovrebbe essere circa 2 quindi c'è una discordanza tra le informazioni di Silea S.p.A. e il calcolo effettuato.

## Appendice D

### Risultati di dettaglio del 27/10/2015

#### Dosaggio Depurcal al 20%

Dosaggio (14:00-14:47) – Nella Figura 6.31 è possibile osservare una prima riduzione della concentrazione di HCl a partire dalle 14:00 e che si conclude 18 minuti dopo l'avvio della portata di Depurcal® MG, mentre per quanto riguarda l'SO<sub>2</sub> si conclude un minuto prima, ossia alle 14:17.

Al blocco del Depurcal, avvenuto alle 14:47, si registra un aumento della concentrazione di HCl che dura 19 min, mentre per l'SO<sub>2</sub> la durata è di 12 min.

In Tabella 6.5 e in Tabella 6.6 sono riportate le concentrazioni e l'efficienza di abbattimento del Depurcal® MG, rispettivamente per l'HCl e per l'SO<sub>2</sub>.

In Figura 6.32 è riportata la portata di vapore prodotto, che dà un'informazione diretta sul tipo di rifiuto bruciato; in particolar modo si osserva che dopo 12 minuti dall'avvio del Depurcal® MG c'è stato un cambio di rifiuto che di conseguenza ha portato ad un aumento del vapore prodotto.

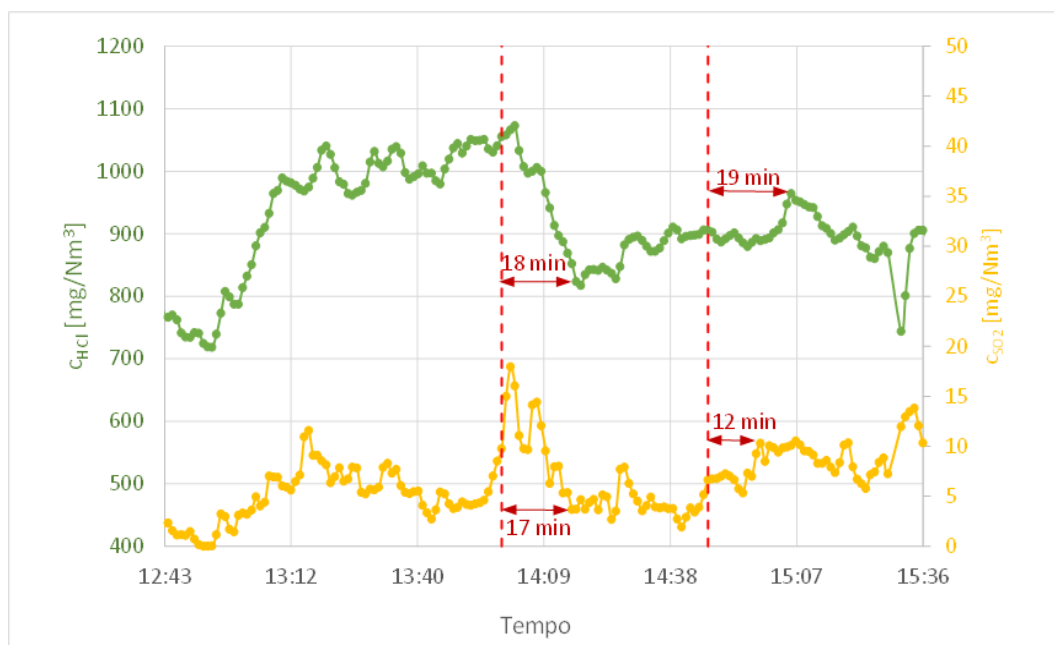


Figura 6.31 - Tempi di risposta di HCl e dell'SO<sub>2</sub> dopo il riavvio e blocco del Depurcal® MG. Le linee tratteggiate in rosso delimitano l'intervallo di tempo in cui è stato dosato il Depurcal® MG.

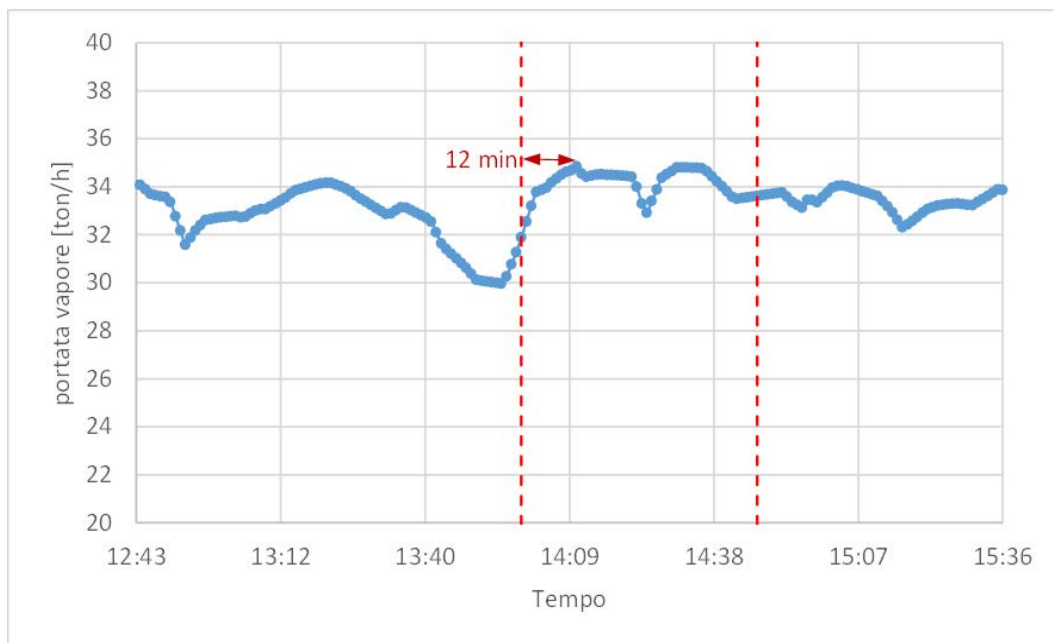


Figura 6.32 - Portata di vapore prodotto.

Tabella 6.5 - Dettagli comando al 20% relativi all'HCl

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{HCl}$
Avvio Depurcal <sup>®</sup> MG	14:00		1055	0,0	
Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	14:18	18	817	690,4	-22,6%
Stop Depurcal <sup>®</sup> MG	14.47		905	151,1	
Fine 1 <sup>o</sup> aumento	15:06	19	964	0,0	6,1%

Tabella 6.6 - Dettagli comando al 20% relativi all'SO<sub>2</sub>

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{SO_2}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{SO_2}$
Avvio Depurcal <sup>®</sup> MG	14:00		9,7	0,0	
Fine 1 <sup>a</sup> diminuzione	14:17	17	3,7	692,4	-62,1% <sup>(1)</sup>
Stop Depurcal <sup>®</sup> MG	14.47		6,6	151,1	
Fine 1 <sup>o</sup> aumento	14:59	12	10,3	0,0	35,5%

<sup>(1)</sup> dato che la concentrazione di SO<sub>2</sub> stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal<sup>®</sup> MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore.



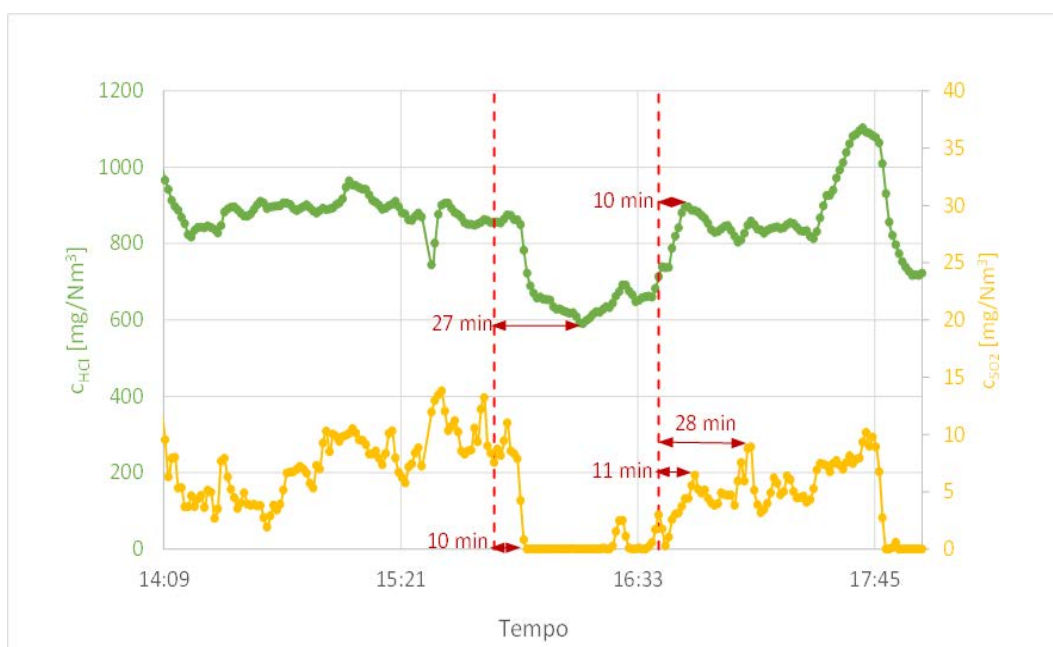
### **Dosaggio Depurcal al 60%**

Dosaggio (15:50-16:40) – Nella Figura 6.33 è possibile osservare una riduzione della concentrazione di HCl a partire dalle 15:58 fino a 27 minuti dopo l'avvio della portata di Depurcal. Per quanto riguarda la concentrazione di SO<sub>2</sub> essa inizia a diminuire alle 15:57 e raggiunge un minimo dopo 10 minuti dall'avvio del Depurcal.

Al blocco del Depurcal avvenuto alle 16:40 si registra un aumento della concentrazione di HCl durato 10 minuti, mentre di SO<sub>2</sub> un primo aumento della durata di 11 minuti e un secondo che si conclude dopo 28 minuti dal blocco.

In Tabella 6.7 sono riportate le concentrazioni e l'efficienza di abbattimento del Depurcal relativamente all'HCl e in Tabella 6.8 i risultati relativi all'SO<sub>2</sub>.

Si osserva in Figura 6.34 che, dopo 8 minuti dal blocco del Depurcal, c'è stato un cambio di rifiuto.



*Figura 6.33 - Tempi di risposta di HCl e dell'SO<sub>2</sub> dopo il riavvio e blocco del Depurcal. Le linee tratteggiate in rosso delimitano l'intervallo di tempo in cui è stato dosato il Depurcal.*

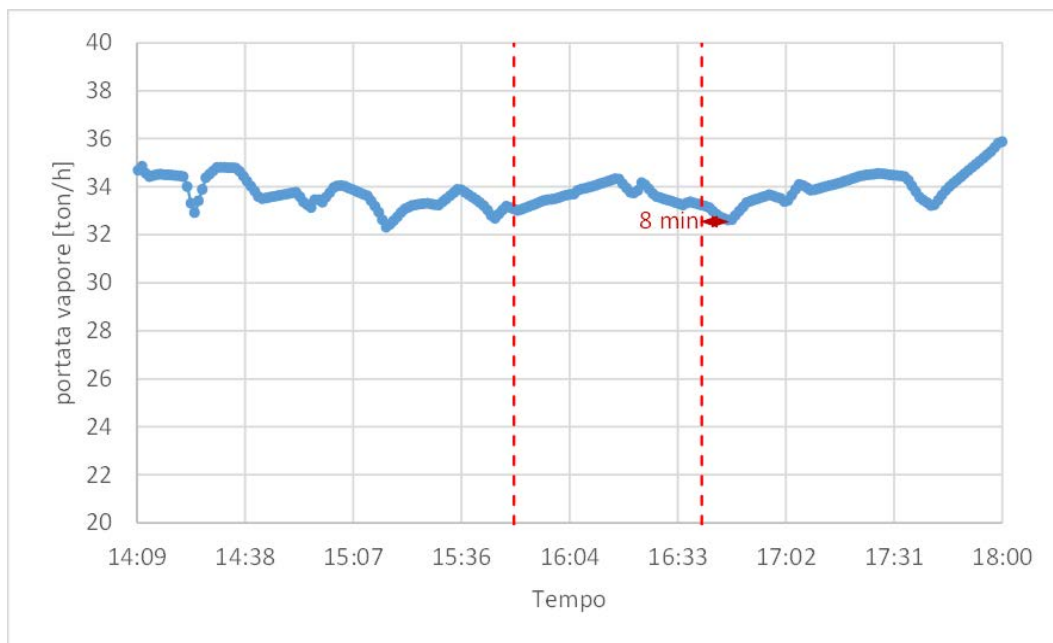


Figura 6.34 - Portata di vapore prodotto.

Tabella 6.7 - Dettagli comando al 60% relative all'HCl

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{HCl}$
Avvio Depurcal® MG	15:50		856	333,9	
Fine 1ª diminuzione	16:17	27	590	759,9	-31,1%
Stop Depurcal® MG	16:40		714	625,2	
Fine 1° aumento	16:50	10	887	52,1	19,6%

Tabella 6.8 - Dettagli comando al 60% relative all'SO<sub>2</sub>

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{SO_2}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{SO_2}$
Avvio Depurcal® MG	15:50		7,6	333,9	
Fine 1ª diminuzione	16:00	10	0,0	694,0	-100,0%
Stop Depurcal® MG	16:40		3,0	625,2	
Fine 1° aumento	16:51	11	6,4	51,1	53,7%
Fine 2° aumento	17:08	28	8,9	33,1	66,6%

### Dosaggio Depurcal al 100%

Dosaggio (17:39-18:19) – Nella Figura 6.35 è possibile osservare una prima riduzione della concentrazione di HCl a partire dalle 17:45 fino a 14 minuti dopo l'avvio della portata di Depurcal, seguito da un'ulteriore diminuzione della durata di 36 minuti. Per quanto riguarda la concentrazione di SO<sub>2</sub>, essa inizia a diminuire alle 17:46 e raggiunge un minimo dopo 10 minuti dall'avvio del Depurcal.

Al blocco del Depurcal, avvenuto alle 18:19, si registra un primo aumento della concentrazione di HCl della durata di 22 minuti, e un secondo aumento, che si conclude dopo 34 minuti dal blocco. La concentrazione di SO<sub>2</sub>, invece, ha un primo aumento della durata di 20 minuti e un secondo aumento della durata di 32 minuti.

In

Tabella 6.9 e Tabella 6.10 sono riportate le concentrazioni e l'efficienza di abbattimento del Depurcal rispettivamente per l'HCl e per l'SO<sub>2</sub>.

Si osserva in Figura 6.36, che dopo 23 minuti dall'avvio e 13 minuti dal blocco Depurcal c'è stato un cambio di rifiuto.

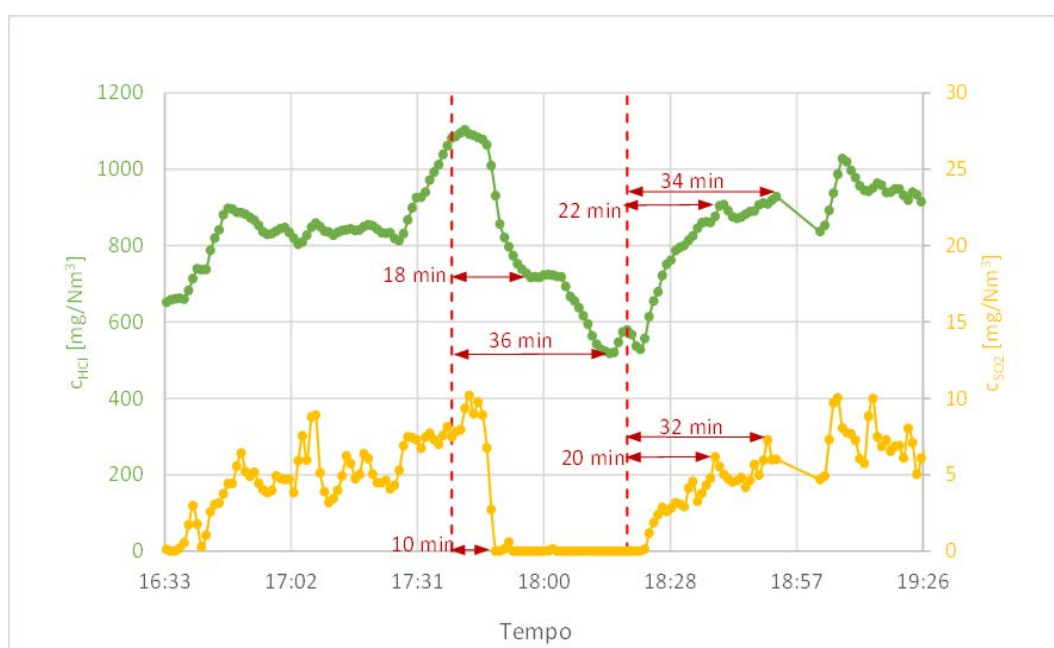


Figura 6.35 - Tempi di risposta di HCl e dell'SO<sub>2</sub> dopo il riavvio e blocco del Depurcal. Le linee tratteggiate in rosso delimitano l'intervallo di tempo in cui è stato dosato il Depurcal, i punti mancanti sono dovuti alla registrazione di valori nulli dallo SME (S=0).

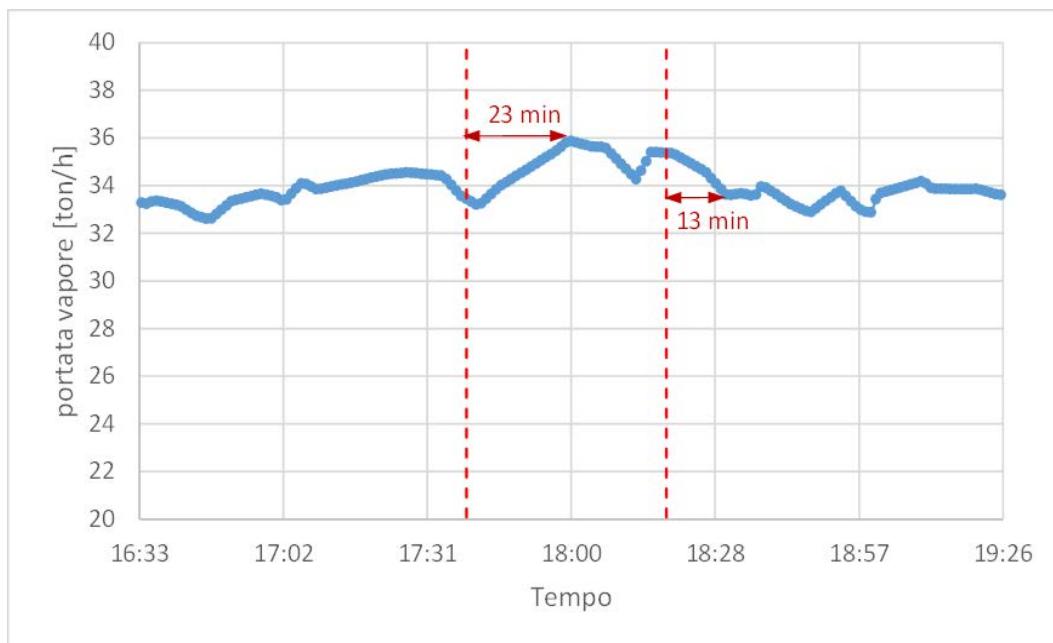


Figura 6.36 - Portata di vapore prodotto.

Tabella 6.9 - Dettagli comando al 100% relative all'HCl

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{HCl}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{HCl}$
Avvio Depurcal® MG	17:49		1081	0,4	
Fine 1ª diminuzione	17:57	18	717	751,0	-33,7% <sup>(1)</sup>
Fine 2ª diminuzione	18:15	36	518	753,0	-52,1% <sup>(1)</sup>
Stop Depurcal® MG	18:19		579		
Fine 1° aumento	18:41	22	907	22	36,2%
Fine 2° aumento	18:53	34	928	34	37,7%

<sup>(1)</sup> dato che la concentrazione di HCl stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal® MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore

Tabella 6.10 - Dettagli comando al 100% relative all'SO<sub>2</sub>

	orario [hh:mm]	$\Delta t$ [min]	$c_{SO_2}$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$\Delta p_{Dep}$ [mmH <sub>2</sub> O]	$\Delta c_{SO_2}$
Avvio Depurcal® MG	17:49		7,5	0,4	
Fine 1ª diminuzione	17:49	10	0,0	701,6	-100% <sup>(1)</sup>
Stop Depurcal® MG	18:19		0,0	928,1	
Fine 1° aumento	18:39	20	6,2	0,0	100%
Fine 2° aumento	18:51	32	7,3	0,0	100%

<sup>(1)</sup> dato che la concentrazione di SO<sub>2</sub> stava aumentando quando è stato avviato il Depurcal® MG, l'efficienza di abbattimento reale potrebbe essere maggiore

## Appendice E

### Stima efficienza di abbattimento del filtro a maniche effettuata il 16/12/2015

#### Procedura

La procedura seguita è la seguente:

- 13:20 Blocco erogazione bicarbonato
- 13:30 Blocco procedura automatica pulizia FAM
- 14:57 Avvio erogazione bicarbonato
- 14:59 Avvio procedura automatica pulizia FAM

#### Risultati dell'analisi

In Figura 6.37 è stato verificato che effettivamente tra le 13:20 e le 14:47 sia stata bloccata l'erogazione del bicarbonato per una durata complessiva di 1h e 37min.

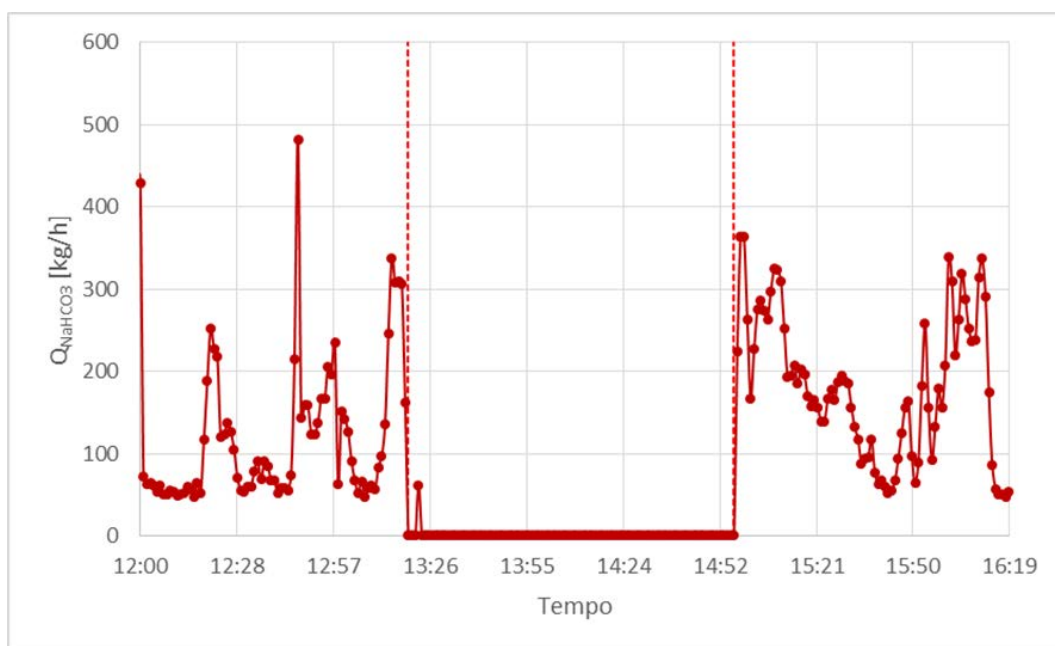


Figura 6.37 - Andamento della portata di bicarbonato durante tutta la durata del test.

Gli andamenti delle concentrazioni di HCl riportate in Figura 6.38 mostrano che, quando si blocca l'iniezione di bicarbonato la misura rilevata dall'FTIR di backup aumenta fino a superare il valore di affidabilità dello strumento, in figura con la linea gialla e successivamente anche il valore massimo di rilevabilità dello strumento che è pari a 94,5 mg/Nm<sup>3</sup>, indicato con la linea rossa, causando degli errori notevoli sul

valore della misura. Per tale motivo si è proceduto al recupero dei dati grezzi di impianto e poi è stata effettuata la normalizzazione, secondo l'eq. 6.5, e quindi senza utilizzare i dati già normalizzati da impianto.

$$c_{norm} = c_{eff} \cdot \left( \frac{21 - 11}{21 - \%vol_{O_2}} \right) \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{\%vol_{H_2O}}{100}} \right) \quad 6.5$$

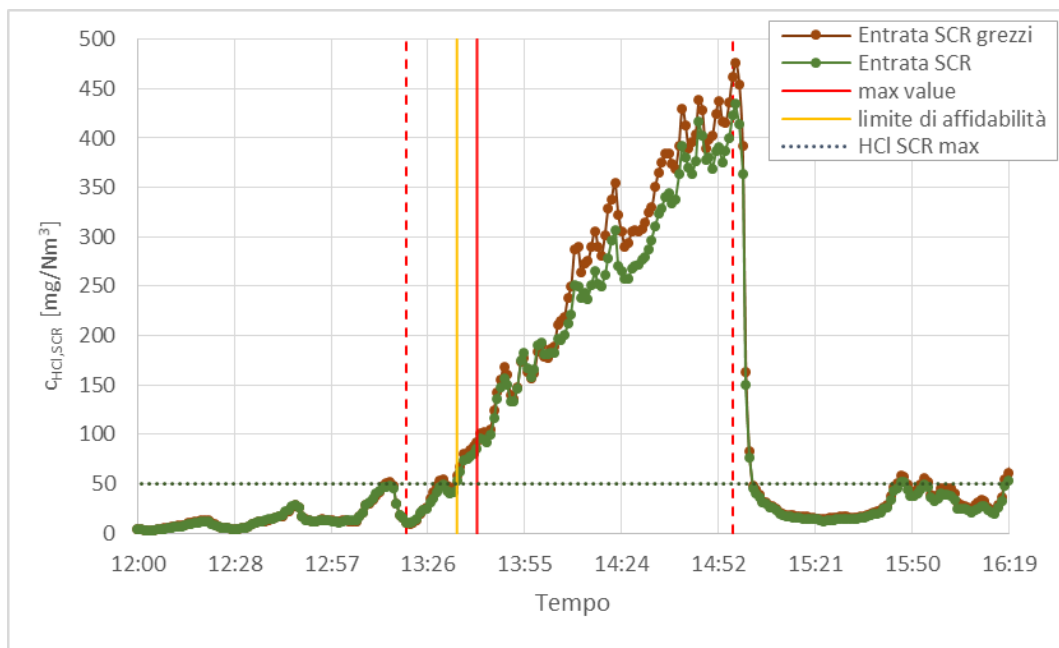


Figura 6.38 – Confronto tra la concentrazione dell' HCl in uscita dal FAM normalizzata calcolata e grezza; la linea arancio indica quando il limite di affidabilità dello strumento è superato mentre la linea rossa quando è stato superato il valore massimo di rilevabilità dello strumento.

In Figura 6.39 è riportata la concentrazione in uscita alla caldaia e in entrata dall'SCR.

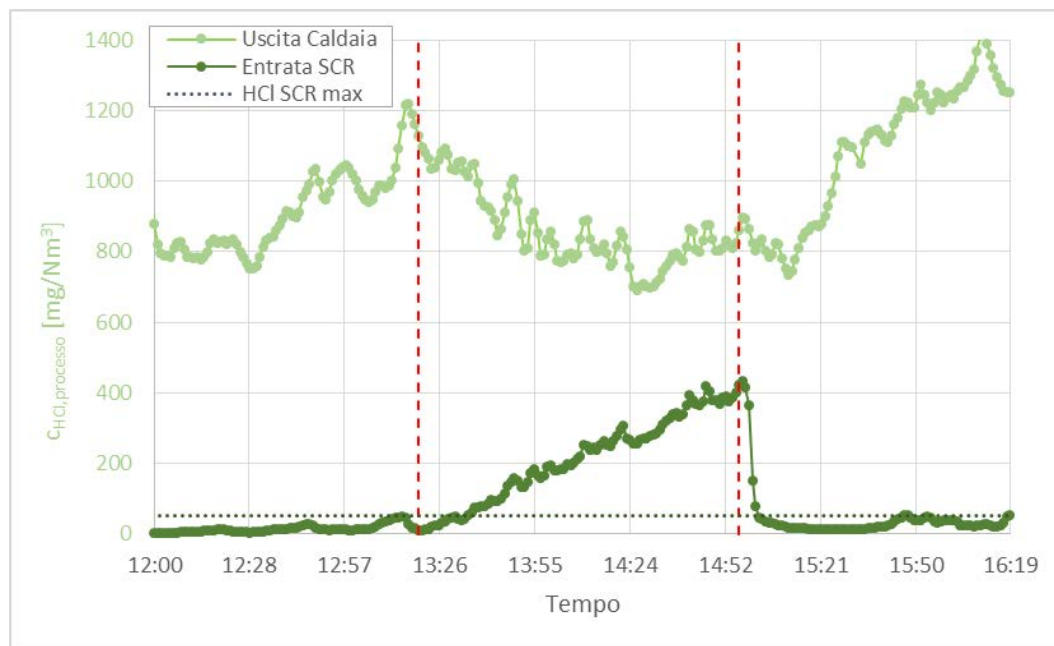


Figura 6.39 - Confronto tra le concentrazioni di HCl misurate dall'FTIR a processo (uscita caldaia) e da quello di backup (entrata SCR).

Avendo i valori normalizzati corretti, è stato possibile calcolare la conversione dell'HCl nel filtro a maniche, visibile in Figura 6.40. Da notare che la linea verticale arancio individua il punto dopo il quale i valori non sono più affidabili (vedi Appendice A) e la linea rossa quando il limite massimo di rilevabilità è superato.

Da tali dati è stato possibile risalire alla conversione di HCl dovuta al solo filtro a maniche (Tabella 6.11) considerando i valori compresi tra le 14:48 e 14:57, in quanto, osservando la Figura 6.40 sembra che sia stato raggiunto uno stazionario.

Tabella 6.11 – Risultati test del 16/12/2015: valore della conversione media di HCl al blocco della portata, calcolata escludendo i valori registrati durante il transitorio.

<i>Portata</i>	<i>Durata</i>	
<i>Bicarbonato</i>	<i>test</i>	$X^{media}_{HCl,FAM}$
<i>[kg/h]</i>	<i>[h]</i>	
0	1:37	51,82 % <sup>(1)</sup>
<sup>(1)</sup> Media calcolata tra le 14:48 e le 14:57		

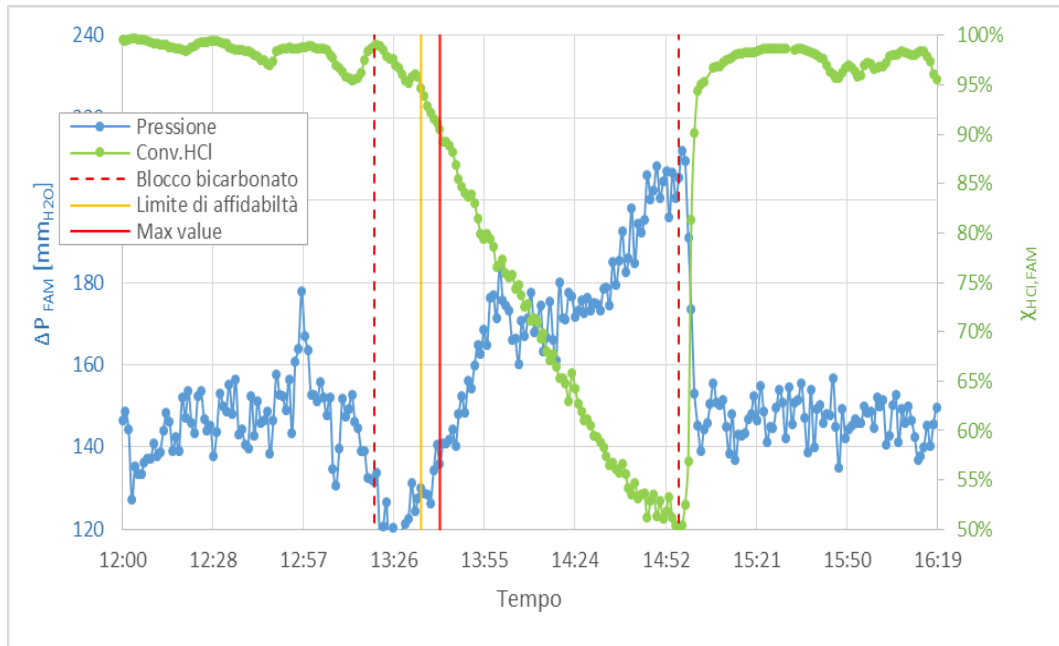


Figura 6.40 - Confronto tra la conversione dell'HCl tra i due punti di campionamento (processo e backup) e la pressione differenziale nel filtro a maniche; è mostrato il momento dopo il quale i valori vanno fuori rilevabilità massima dell'FTIR (linea rossa) e quando il limite di affidabilità dello strumento è superato (linea arancio);

Come si può osservare in dettaglio nella Figura 6.41, che mostra le perdite di carico tra monte e valle del FAM, la pulizia del filtro a maniche è stata effettivamente bloccata tra le 13:30 e le 14:59.

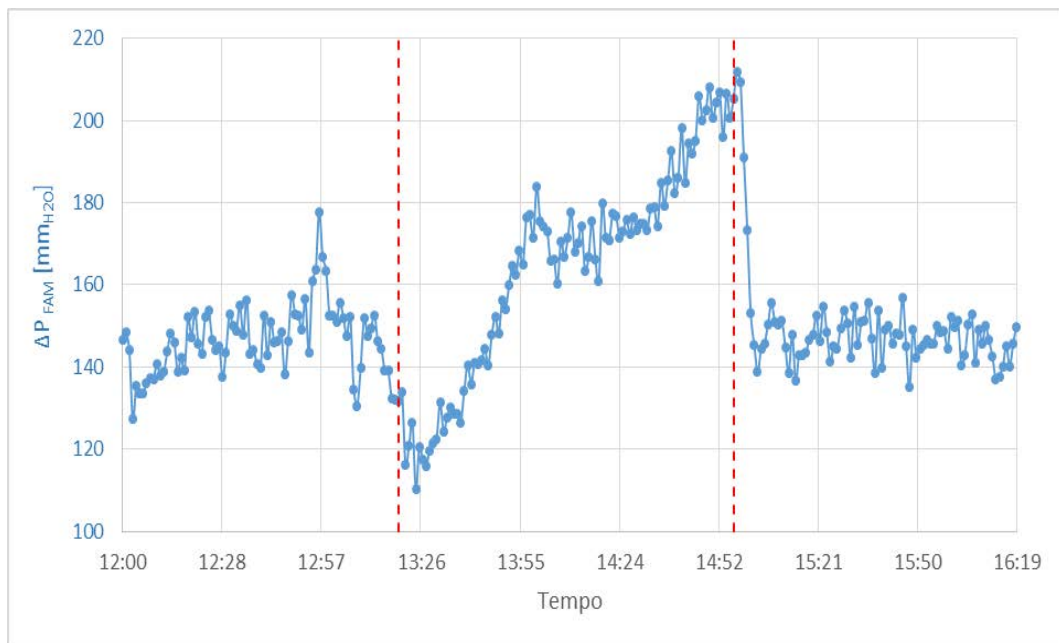


Figura 6.41 - Perdite di carico tra ingresso e uscita FAM.



## Ringraziamenti

*E' molto complicato riuscire a descrivere in poche righe l'importanza della presenza di alcune persone nella mia vita, durante la stesura di questa tesi e nella mia intera carriera accademica.*

*In primo luogo ringrazio il mio professore relatore Giacomo Antonioni, il quale, con la sua esperienza e gentilezza, ha seguito passo passo ogni singolo progresso di questo elaborato, contribuendo costantemente alla crescita del mio bagaglio culturale. Non da meno è stato l'ing. Daniele Guglielmi, sempre disponibile per un confronto e per sciogliere ogni mio dubbio, fornendo la giusta visione delle cose.*

*Ringrazio mia sorella Serena che, come due anni fa, è stata presente in maniera incondizionata, nonostante ora sia assorbita da molti più impegni rispetto al passato, insegnandomi, che la famiglia deve affrontare i momenti difficili come una squadra, mettendo il prossimo sempre al primo posto.*

*E' proprio la famiglia ad essere stato il mio punto di forza e di rifugio mamma e papà, seppur non contribuendo direttamente alla stesura della tesi, mi hanno permesso di realizzare i miei obiettivi, fornendomi tutti gli strumenti necessari per costruire il futuro che più desidero. La loro fiducia e il loro sostegno sono stati gli unici motivi che mi hanno spronato a fare sempre meglio, e queste poche parole non potranno mai esprimere quanto loro sono, siano e saranno sempre importanti.*

*Questo importante traguardo è merito anche di tutti i miei nonni che con amore mi hanno insegnato i veri valori della vita.*

*Trasferendomi a Bologna, mi sono sì allontanato da casa, ma mi sono avvicinato ai miei zii "bolognesi" che mi hanno accolto come un figlio, e a cui va un enorme abbraccio, simbolo della mia immensa gratitudine.*

*Nonostante la mia "piccola" Alessia sia stata una dolce presenza solo nella fase finale di questo cammino, il suo conforto e amore, quando più ne avevo bisogno, mi ha aiutato a superare qualunque difficoltà, come se la distanza che ci separa fosse nulla.*

*Filippo, presente da una vita, nonostante i mille impegni lavorativi, è stato sempre pronto a darmi il consiglio giusto e una spalla forte su cui contare.*

*Infine un ringraziamento particolare che ai compagni di avventure come Alessandro, Mattia, Riccardo e Moustapha, va al "biondo" Marco, non solo collega ma amico sincero e valido sostegno.*

---

**Bibliografia**

- [1] "Norme in materia ambientale," Decreto Legislativo n.152, 3 Aprile 2006.
- [2] "Regolamento recante norme per l'attuazione delle direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE," D.M. AMBIENTE n.503 19 Settembre 1997.
- [3] "Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti," Decreto legislativo n.133, 11 Maggio 2005.
- [4] "Techniques for the reduction of acid gases," *Best available techniques Reference document (BREF)*, pp. 107-108, 2006.
- [5] "Techniques for the reduction of acid gases," *Best available techniques Reference document (BREF)*, pp. 108-109, 2006.
- [6] "Criteri e procedure per la gestione dei Sistemi di Monitoraggio delle Emissioni (SME)," Regione Lombardia, Decreto Dirigente Unità Organizzativa n.1024, 30 Gennaio 2004.
- [7] Roberto Moreschi and Roberto Marras, "Method for controlling the emission of polluting substances in a gaseous effluent produced by a combustion process," WO2014/080373A2, May 30, 2014.
- [8] L., Racanella, G., Rigamonti, L., Marras, R. and Grosso, M. Biganzoli, "High temperature abatement of acid gases from waste incineration. Part I: Experimental tests in full scale plants," *Waste management*, no. 36, pp. 98-105, 2015.
- [9] "Waste Inceneration," Best available techniques Reference document (BREF), table 4.51, 2006.
- [10] S. Brivio, "Depurazione dei fumi e valorizzazione dei prodotti ((Flue gas cleaning and by-products valorisation))," *Power Technol.*, no. 4, pp. 42–44, 2007.
- [11] "Techniques for the reduction of acid gases," *Best available techniques Reference document (BREF)*, pp. 109-110, 2006.
- [12] Don W. Green and Robert H. Perry, *Perry's chemical engineers' handbook*, 8th ed.: Mc Graw-Hill, 2008.
- [13] G. Antonioni, D. Guglielmi, V. Cozzani, C. Stramigioli, and D. Corrente, "Modelling and simulation of an existing MSWI flue gas two-stage dry

- treatment," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 3, no. 92, pp. 242-250, 2014.
- [14] G. Antonioni, D. Guglielmi, C. Stramigioli, and V. Cozzani, "MSWI flue gas two-stage dry treatment: modeling and simulation," *Chem. Eng. Trans.*, no. 26, 2012.
- [15] G. Antonioni, F. Sarno, D. Guglielmi, P. Morra, and V. Cozzani, "Simulation of a two-stage dry process for the removal of acid gases in a MSWI," *Chem. Eng. Trans.*, no. 24, pp. 1063–1068, 2011.
- [16] C. E. Weinell, P. I. Jensen, K. Dam-Johansen, and H. Livbjerg, "Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 1, no. 31, pp. 164-171, 1992.
- [17] "Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti," Decreto legislativo n.133, Allegato I 11 Maggio 2005.
- [18] "Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration," European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control 2006.
- [19] "Directive 2008/1/EC - The Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) ," 2008.
- [20] "Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emission (integrated pollution prevention and control)," 2010.
- [21] "Waste Inceneration ," Best available techniques Reference document (BREF), table 4.37, 2006.
- [22] "Waste Inceneration," *Best available techniques Reference document (BREF)*, 2006.
- [23] D. T. Allen and D. R. Shonnard, *Green Engineering:Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*, I ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [24] W. R. Niessen, *Combustion and Incineration Processes:Applications in Environmental Engineering*, III ed. Oxford, UK: CRCPress, 2002.
- [25] E. S. Rubin, *Introduction to Engineering and theEnvironment*, I ed. Singapore: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2000.

- [26] C. D. Cooper and F. C. Alley, *Air Pollution Control: A Design Approach*, IV ed., 2010.
- [27] C. C. Lee and S. D. Lin, *Handbook of Environmental Engineering Calculations*, II ed. Singapore: McGraw-Hill Professional, 2007.