

ABBATTIMENTO PER MEZZO DI REAZIONI CHIMICHE

Descrizione tecnica

L'abbattimento degli inquinanti gassosi per mezzo di reazioni chimiche è di fatto un metodo alternativo o complementare di altre tecniche più comuni, per raggiungere maggiori efficienze di rimozione, maggior affidabilità, minor consumo energetico, minori costi.

Il principio del metodo consiste nel trasformare un composto mediante reazione con un opportuno reattivo, al fine di renderlo più facile da abbattere, oppure più conveniente perché ad esempio riutilizzabile nel processo, o ancora meno pericoloso e quindi più facile da gestire come rifiuto.

A suo modo anche l'incenerimento (la combustione) si basa su una reazione, l'ossidazione, che tuttavia non viene realizzata con composti chimici, bensì mediante energia termica.

Allo stesso modo alcuni gas vengono abbattuti per lavaggio con soluzioni acquose di composti chimici inorganici semplici: in questi casi il lavaggio con sola acqua si configura come tecnica di assorbimento, ma in presenza di opportuni reattivi in soluzione, viene spostato l'equilibrio di assorbimento favorendo il passaggio della sostanza da abbattere in soluzione. Ne è un esempio il lavaggio dell'SO₂ dai fumi di emissione: solo con acqua si avrebbe dissoluzione del gas con bassa efficienza, mentre aggiungendo un agente alcalino (calce o soda) si sfrutta l'equilibrio acido – base e si aumenta l'efficienza di abbattimento.

Due processi che applicano reazioni chimiche di trasformazione per la rimozione degli inquinanti, sono quelli di abbattimento degli ossidi di zolfo e di azoto.

L'abbattimento degli ossidi di azoto viene realizzato con diversi possibili sistemi, che nelle loro varianti sono basati sulla riduzione o conversione catalitica.

Gli ossidi di azoto (NO_x) comportano rischi per la salute (il TLV è 25 ppm, ma già a 10 – 15 ppm si comincia a sentire irritazione agli occhi e alle mucose) e per l'ambiente (sono riconosciuti tra i composti responsabili della formazione dello smog fotochimica, contribuiscono all'effetto serra e con l'SO₂ al fenomeno delle piogge acide). Si tratta di inquinanti molto diffusi che si formano come sottoprodotti sia in processi naturali (attività microbica, scariche elettriche, incendi, attività vulcanica) sia in attività antropiche: in particolare la reazione di formazione degli NO_x è una reazione collaterale di tutti i processi di combustione in aria, in quanto, a temperatura superiore a 1000°C, l'azoto reagisce con l'ossigeno formando NO, il quale a sua volta reagisce secondo diverse modalità con ossigeno, per formare molecole più o meno stabili, con un diverso rapporto N/O. I composti prevalenti sono comunque NO e NO₂ e la loro miscela viene generalmente indicata con la sigla NO_x.

La riduzione degli ossidi di azoto si ottiene mediante due strategie, preventiva (riduzione alla fiamma) o di abbattimento (riduzione al camino).

La concentrazione di NO_x è direttamente proporzionale alla temperatura di combustione, pertanto abbassando tale valore si abbassa la concentrazione di NO_x: diversi sono i sistemi preventivi utilizzati in funzione del processo, dall'iniezione di acqua nella fiamma, alla ricircolazione di parte dei gas di combustione nel bruciatore, alla modulazione del tenore di ossigeno, per finire con le tecnologie più innovative come i bruciatori catalitici, che, particolarmente adatti per essere installati nelle turbine a gas, permettono di raggiungere concentrazioni di NO_x molto basse (2 ppm).

Il sistema preventivo è efficace soprattutto nel caso di combustibili gassosi, che non contengono composti azotati, mentre non lo è nel caso di combustibili come olio o carbone: questi combustibili infatti contengono composti azotati e quindi producono NO_x sia per effetto della fiamma (NO_x termico) sia per effetto della decomposizione termica di queste componenti (NO_x da combustione). Inoltre con questi combustibili è necessario mantenere una temperatura di fiamma elevata per ridurre la formazione di composti pesanti come gli idrocarburi policiclici aromatici.

In questi casi si utilizzano processi di riduzione al camino: gli NO_x vengono fatti reagire con composti contenenti azoto e idrogeno (in genere si usa ammoniaca): dalla reazione si forma acqua e azoto gassoso.

Le reazioni principali in presenza di catalizzatore sono riportate di seguito:



La presenza del catalizzatore rende il processo molto costoso, ma permette di raggiungere livelli di NOx in emissione dell'ordine delle unità di ppm.

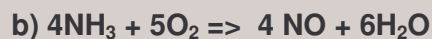
La reazione si svolge a temperatura di circa 300 °C, con catalizzatori a basso potere ossidante, e con moderata velocità spaziale (ovvero con tempi di contatto relativamente lunghi).

L'utilizzo di ammoniaca come agente riducente nei processi catalitici può creare qualche problema nel caso in cui ammoniaca non reagita sfugga ed esca al camino (il cosiddetto "ammonia slip"); per questo sono stati messi a punto processi che operano senza ammoniaca, oppure processi che prevedono l'uso di un ulteriore catalizzatore che catturi l'eventuale fuga di ammoniaca.

Un recente processo messo a punto in Canada prevede l'iniezione ad alta pressione direttamente nella massa dei gas da trattare, di una emulsione acquosa contenente fosforo: in tempi di qualche secondo la quota di NO presente viene trasformata in NO2. Il successivo lavaggio dei fumi per eliminare anche lo zolfo, assorbe l'NO2 trasformandolo in ioni nitrito e solfammati, mentre il fosforo è trasformato in acido fosforico. Questo processo presenta il grande vantaggio di avere costi di installazione e gestione molto bassi.

I processi di riduzione selettiva non catalitica utilizzano temperature elevate e come reagenti ammoniaca o urea.

Il metodo con ammoniaca si basa sulle seguenti reazioni:



La reazione a) predomina tra 800 e 1000 °C, mentre la reazione b) che riforma NO diventa importante a 1100 °C, abbassando la resa del processo. La massima riduzione di NOx sia ha infatti nell'intervallo di temperatura tra 920 e 1020 °C.

Si tratta di un processo molto delicato da condurre, con parecchi punti critici:

- scelta della zona di iniezione del riducente (ammoniaca o urea)
- controllo della temperatura per evitare la formazione di NO (prevalenza della reazione b)).

Un altro processo di trasformazione chimica che non utilizza catalizzatore è la riduzione mediante irraggiamento con fascio di elettroni; l'ammoniaca viene attivata dal flusso di elettroni e reagisce con NOx e SOx formando solfato d'ammonio e nitrato d'ammonio in polvere, che separato con filtri a maniche o elettrostatici, è utilizzabile in agricoltura come fertilizzante.

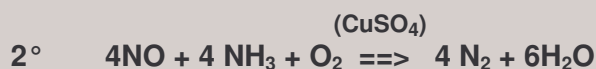
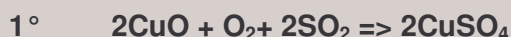
La stessa trasformazione è ottenibile anche, secondo reazioni ancora non del tutto chiarite, mediante filtri elettrostatici: infatti la zona dell'effetto corona (vedi scheda filtri elettrostatici) ha sull'ammoniaca lo stesso effetto del fascio di elettroni precedentemente descritto, e pertanto si innesca la reazione.

Gli ossidi di zolfo sono SO2 e SO3: vengono prodotti nelle reazioni di combustione di combustibili contenenti zolfo. L'SO2 è tossica per l'uomo e provoca irritazione agli occhi a concentrazioni di 300 microgr./Nmc, inoltre è un gas incolore di densità maggiore dell'aria pertanto tende a ristagnare a livello del suolo in ambienti poco arieggiati.

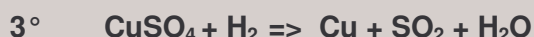
L'abbattimento degli ossidi di zolfo avviene secondo diversi possibili schemi di reazione, ma in tutti i casi prevede una preventiva fase di adsorbimento su un idoneo supporto.

Si riportano di seguito alcuni esempi.

Il processo a secco su catalizzatore a base di ossido di rame consente la contemporanea trasformazione degli ossidi di zolfo e azoto e si svolge secondo i seguenti schemi di reazione:



il solfato di rame prodotto dalla prima reazione (CuSO_4) viene ritrasformato in ossido di rame mediante reazione con idrogeno:



Il gas da depurare è introdotto nel reattore catalitico a 385°C e produce il solfato di rame (1° reazione), il quale assieme all'ossido di rame (CuO) catalizza la reazione di riduzione degli NO_x con ammoniaca (2° reazione).

Quando tutto l'ossido di rame è stato trasformato in solfato, si immette un flusso di gas idrogeno nel reattore (3° reazione) che porta alla formazione di SO_2 in quantità tale da essere ossidata e quindi trasformata in acido solforico. Il rame metallico (Cu nella 4° reazione) viene quindi ossidato in corrente d'aria e trasformato nella sua forma attiva.

Altre reazioni utilizzate per la rimozione degli ossidi di zolfo sono le seguenti:



La reazione 5° viene utilizzata per ridurre le emissioni nelle centrali a carbone usando come combustibile pellets di carbone e calcare, con un rapporto Ca/S di 3:5.

La Società Petrolifera Suncor ha messo a punto un processo innovativo nel senso che tiene il liquido di adsorbimento in fase continua e invia il gas come fase dispersa: cuore del processo è il reattore (Jet Bubbling Reactor), in cui entra il gas combusto da depurare e viene disperso in un'ampia zona di contatto gas – liquido mediante diffuso utilizzo di diffusori di gas multipli a tubo forato. L' SO_2 così disciolta viene in contatto con aria e calcare all'interno del liquido in agitazione per mezzo della continua formazione di bolle, e viene ossidata ad acido solforico. L'acido solforico reagisce con il calcare formando cristalli di calcio solfato (gesso) che si depositano sul fondo. Il gas depurato esce dopo essere passato attraverso un separatore di gocce, mentre il gesso estratto viene avviato all'utilizzo nel settore edile.

Risulta che in questo processo viene favorita anche la riduzione di NO_x , forse a causa delle più basse temperature di combustione e del maggior tempo di permanenza dei gas nelle zone ricche di combustibile.

La reazione 6° è la base di un processo che prevede l'iniezione pneumatica di carbonato di sodio in polvere nel gas da trattare. Il solfito di sodio che si forma viene separato in un filtro a maniche.

Un ultimo esempio che vale la pena di citare, consiste nell'abbattimento di cloro, acido cloridrico e composti clorurati volatili dai fumi di combustione degli inceneritori di rifiuti speciali pericolosi, con alto contenuto di cloro organico. In questi inceneritori è elevata la probabilità di formazione di diossine, pertanto l'eliminazione del cloro è di importanza fondamentale. La reazione avviene miscelando soluzione di idrossido di sodio al 30% con il liquido da bruciare e iniettando la miscela

in camera di combustione con lance atomizzatrici ad aria compressa. La quantità di soluzione sodica miscelata viene calcolata stechiometricamente in base alle analisi effettuate sul rifiuto da trattare, ovvero in reazione ai gas acidi da neutralizzare. La temperatura di combustione è tenuta tra 900 e 1200 °C.

Campi di applicazione e limiti di operatività

Il principio di questa tecnologia trova applicazione in molti campi e non solo per l'abbattimento delle emissioni in atmosfera, ma anche in quello degli scarichi idrici (impianti chimico fisici).

Le principali applicazioni riguardano l'abbattimento di gas inorganici come SO_x e NO_x o reazioni di neutralizzazione di altri gas acidi.

Limiti in generale possono essere dovuti alla possibilità di reazioni parallele indesiderate che possono ridurre l'efficienza della trasformazione o portare alla formazione di composti che necessitano di essere eliminati.

Efficienza di abbattimento

Le efficienze di abbattimento sono variabili in funzione del tipo di reazione considerata e del processo in cui viene sfruttata.

In generale va detto che le reazioni chimiche sono regolate da equilibri, ovvero qualunque trasformazione lascia sempre una seppur piccola quantità di reattivi non trasformati: esistono tuttavia e vengono comunemente sfruttate in questi processi, strategie che sfruttando catalizzatori o reazioni parallele riescono a "spostare significativamente" l'equilibrio verso i prodotti, favorendo così alte efficienze di trasformazione dei reagenti.

Il processo di rimozione degli ossidi di zolfo e azoto su catalizzatore di ossido di rame permette una efficienza di rimozione del 90%.

Anche il sistema di neutralizzazione con soda sperimentato in inceneritori ha dimostrato ottima efficienza di abbattimento dei gas acidi (> 99%) con conseguente riduzione significativa delle emissioni di microinquinanti (PCDD e PCDF).

Costi di investimento e di esercizio

Per questa tecnologia è difficile definire costi di investimento ed esercizio in quanto spesso non sono necessarie modifiche impiantistiche particolarmente onerose. I costi sono dovuti al consumo di reagenti e soprattutto, nel caso dei processi catalitici, all'acquisto del catalizzatore: mentre i composti chimici sono in molti casi semplici sali inorganici, il costo del catalizzatore può essere elevato e può comportare la necessità di interventi impiantistici come, ad esempio, l'inserimento di sistemi di filtrazione per eliminare polveri dai gas da trattare, nonché una più attenta gestione del processo per evitare shock termici o chimici al reattore.

Vantaggi e svantaggi nell'utilizzo, anche in termini di impatti sulle altre componenti ambientali

Tale tecnologia viene generalmente utilizzata come supporto o completamento di altre più consuete. Comporta il consumo di reattivi chimici e quindi la necessità di gestirne il deposito in azienda; il prodotto delle reazioni avviate, nel caso in cui non risulti recuperabile deve essere smaltito come rifiuto.

In alcuni casi può comportare la necessità di modificare il reattore e di conseguenza comporta la necessità di controlli aggiuntivi.

Fonti

"L'aria e l'azienda" W. Formenton, Associazione artigiani della provincia di Vicenza, 1989

AMBIENTE HY TECH, N° 2 giugno 2002

Antinquinamento novembre 1998