



ABBATTIMENTO DEGLI NO_x DA SORGENTI STAZIONARIE INDUSTRIALI

Le soluzioni tecnologiche adottate dalla divisione chimica del gruppo Radici nei propri stabilimenti, per il trattamento degli effluenti gassosi contenenti ossidi di azoto.

Le emissioni in atmosfera di ossidi di azoto sono all'origine di alcuni dei problemi ambientali considerati prioritari ormai in tutte le sedi sia nazionali sia internazionali, quali l'aumento della concentrazione di ozono a livello del suolo, la formazione di piogge acide, il deterioramento della qualità delle acque, l'effetto serra (quest'ultimo, in particolare, per il protossido di azoto N₂O) e altri effetti legati alla reattività propria di queste sostanze.

In atmosfera gli ossidi di azoto sono presenti in numerose specie, genericamente individuate come somma complessiva in NO_x, anche se comunemente si fa riferimento ai due principali composti: il monossido di azoto NO e il biossido di azoto NO₂.

Su scala globale si stima che le emissioni di ossidi di azoto derivanti da attività umane siano dello stesso ordine di grandezza delle

emissioni naturali (circa 200 milioni di t/a). Le sorgenti naturali sono costituite essenzialmente dalle decomposizioni organiche anaerobiche che riducono i nitrati a nitriti, dove questi ultimi formano, in ambiente acido, acido nitroso che, essendo instabile, libera ossidi di azoto. Da segnalare anche l'azione di fulmini, incendi ed emissioni vulcaniche.

Le fonti antropogeniche di ossido di azoto (Fig. 1) si distinguono in sorgenti mobili e stazionarie. Tra le prime, responsabili per il 55% delle emissioni, i motori a combustione interna (non solo il traffico stradale, ma anche quello aereo) sono la causa principale. In questi, come in altri sistemi che utilizzano processi di combustione - quali le cen-

trali termoelettriche e i sistemi di riscaldamento delle abitazioni - la formazione degli ossidi di azoto ha luogo per effetto dell'alta temperatura sviluppata, che provoca la reazione dell'azoto dell'aria con l'ossigeno, formando monossido di azoto secondo il meccanismo descritto dalle equazioni (1 e 2) di Zeldovich che coinvolgono azoto e ossigeno atomici.

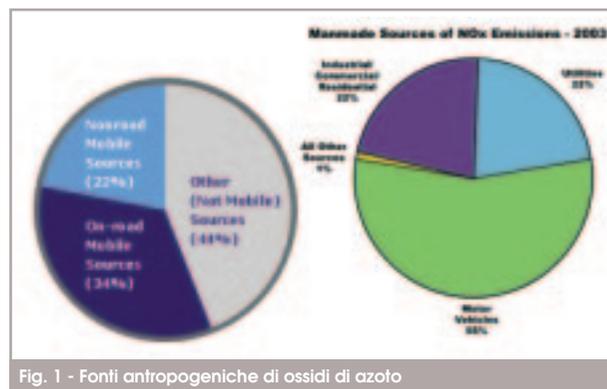


Fig. 1 - Fonti antropogeniche di ossidi di azoto

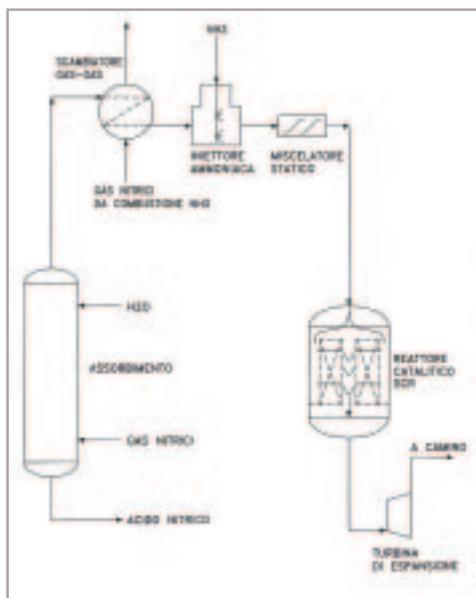


Fig. 2 - Schema semplificato del processo SCR

ha determinato lo sviluppo di un vero e proprio settore di ricerca, dedicato allo studio e alla realizzazione di tecnologie di abbattimento, tali da migliorare l'impatto dei processi industriali sull'ambiente. In molti casi sono state le stesse società chimiche che, coinvolgendo le proprie strutture di R&D su questi temi, si sono assunte l'onere di sviluppare queste tecnologie, dapprima con la finalità di un'applicazione diretta dei risultati, per poi trovare successivamente un recupero dei propri costi attraverso la cessione della licenza di utilizzo.

L'abbattimento degli ossidi di azoto e, più recentemente, la distruzione del protossido di azoto (N_2O) costituiscono un significativo esempio in questo senso.

Importanti società chimiche come Basf e Rhodia hanno sviluppato catalizzatori e

Sistemi di recupero degli NO_x basati sull'assorbimento con acqua

La produzione di acido adipico è realizzata in tutto il mondo attraverso l'ossidazione della miscela cicloesano-cicloesano con acido nitrico in presenza di catalizzatori a base di rame e vanadio. In questo contesto, come in altri casi nei quali l'acido nitrico viene utilizzato come agente ossidante o nitrante, si producono quantità rilevanti di ossidi di azoto ($NO + NO_2$) che devono essere recuperate sotto forma di acido nitrico, di concentrazione sufficientemente elevata da poter essere riutilizzato nel processo a monte. Il metodo più indicato per questo scopo rimane l'assorbimento in acqua, che di norma viene realizzato in una torre a più stadi, costituiti da piatti forati in buona parte raffreddati con serpentine a circolazione



Da ultima, ma sovente prima a essere incriminata, l'industria che è responsabile nel suo complesso di una quota pari al 15% ca. Questa percentuale si riduce ulteriormente se all'interno del panorama industriale si considerano i soli processi chimici - produttivi e di trattamento chimico - quale fonte di emissione stazionaria di ossidi di azoto. Rientrano in tale categoria i processi chimici che coinvolgono la fabbricazione o l'utilizzo di acido nitrico e degli ossidi di azoto, tra i quali le produzioni di fertilizzanti azotati, di importanti intermedi della chimica del nylon, quali il caprolattame e l'acido adipico, di toluenedisocianato, di esplosivi, e i trattamenti chimici di decapaggio e passivazione dell'acciaio.

Dalla seconda metà degli anni '70, la sempre maggiore attenzione ai problemi ambientali

processi industriali in grado di distruggere in modo selettivo gli NO_x , come pure tecnologie di assorbimento sotto pressione ad alta efficienza (HEA).

La divisione chimica del gruppo Radici utilizza presso i propri stabilimenti tecnologie di trattamento degli effluenti gassosi contenenti ossidi di azoto. Le differenti condizioni fisiche e di concentrazione degli NO_x nei fluidi trattati hanno determinato la scelta del sistema di trattamento più idoneo, consentendo questo breve excursus sui metodi di abbattimento degli NO_x utilizzati nell'industria chimica.

Per motivi di spazio sono considerati in questa circostanza solo i metodi più "puliti", vale a dire le tecnologie che per disinnquinare non producono ulteriori forme di inquinamento. Non sono quindi stati valutati i sistemi catalitici non selettivi, che immettono CO_2 , oppure i metodi di abbattimento a umido che fanno utilizzo di alcali, trasferendo il problema dall'aria all'acqua.



Fig. 3 - Impianto Radici Chimica - Novara. In primo piano: torre di assorbimento con acqua ossigenata

d'acqua. In questa colonna i gas nitrosi, dopo essere stati compressi e ossidati in eccesso d'aria, sono convertiti in acido nitrico per effetto delle reazioni chimiche di seguito riportate. Le tecnologie applicate, frutto anche della pluriennale esperienza acquisita dalle società costruttrici nella realizzazione degli impianti di produzione acido nitrico, consentono, attraverso un dimensio-



Fig. 4 - Impianto Radici Chimica - Novara. Reattore catalitico SCR in un impianto acido nitrico a bassa pressione

namento opportuno, di realizzare un recupero pressoché totale degli ossidi di azoto, sino a raggiungere gli attuali limiti di legge (<500 mg/Nm³ di NO_x come NO₂) senza bisogno di ulteriori post trattamenti.

Per tutte le altre applicazioni che comportino uno sviluppo di NO_x in quantità più limitate, si devono invece valutare altri aspetti.

Il modesto valore dell'acido nitrico recuperato (0,15 - 0,20 euro/kg base 100%) costituisce uno dei limiti all'utilizzo di sistemi di abbattimento degli NO_x basati sul solo assorbimento con acqua, non offrendo un'adeguata compensazione economica, anche solo parziale, agli inevitabili costi di disinquinamento. Accanto a tale aspetto si aggiungono effettive barriere tecnologiche, conseguenza diretta della chimica del processo, che si basa sulla coppia di reazioni di ossidazione-assorbimento descritte nelle equazioni 3 e 4:



La bassa temperatura e la pressione, fattori di cui necessita il processo per far fronte alla relativamente modesta solubilità degli ossidi di azoto, in particolare l'NO, incidono sui costi, sia di investimento che operativi. La velocità della prima reazione, inoltre (eq.

3), che di norma avviene nella fase gas, si riduce notevolmente al diminuire della pressione parziale dell'NO, che si rigenera per effetto della seconda reazione (eq. 4).

Non disponendo di un gas in sufficiente pressione (> 4-5 bar) il raggiungimento dei limiti di legge sulla concentrazione di NO_x, non è possibile se non attraverso un considerevole incremento dei volumi di assorbimento (extended absorption). In tali condizioni l'investimento diventa economicamente non sostenibile.

Sistemi di abbattimento ad acqua ossigenata

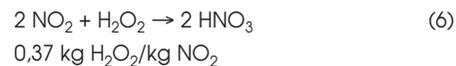
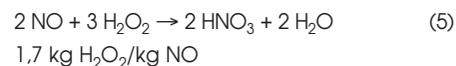
L'aggiunta in continuo di modeste quantità di acqua ossigenata nella torre di assorbimento con acqua negli impianti di produzione di acido nitrico di vecchia concezione, è una pratica che veniva talvolta utilizzata per ridurre le emissioni di NO_x, prima della diffusione dei sistemi di trattamento catalitico di coda.

Il processo di abbattimento che utilizza appieno le proprietà ossidanti di questo reagente è uno sviluppo ulteriore di questa pratica, di cui sfrutta i principi di base: la maggiore solubilità degli ossidi di azoto, in particolare l'NO, in acido nitrico rispetto all'acqua, nonché la capacità dell'acqua ossigenata di ossidare quantitativamente in fase liquida il monossido di azoto a diossido, accelerando il completo assorbimento di quest'ultimo in acqua a dare acido nitrico.

Il gas da trattare è fatto passare in una colonna di assorbimento, dotata di un riempimento disordinato ad alta efficienza in materiale plastico, sulla quale viene fatta riciclare una soluzione acquosa di acido nitrico al 30% contenente 0,5-1,5% di acqua ossigenata. L'eventuale incremento di temperatura nella soluzione circolante, effetto delle reazioni esotermiche, viene controllato raffreddando la soluzione in riciclo sulla torre. L'acido nitrico prodotto viene estratto sotto controllo di livello dal serbatoio di raccolta, mentre l'acqua ossigenata che ha reagito viene ripristinata con aggiunta di reattivo fresco al 35%.

Tra le possibili interazioni chimiche del sistema a più componenti - HNO₃, NO, NO₂, O₂, H₂O₂, H₂O - le reazioni somma che caratterizzano il

processo con acqua ossigenata possono essere descritte dalle equazioni 5 e 6:



Il processo è nel complesso efficiente e flessibile, e l'impianto di abbattimento, opportunamente dimensionato e gestito, è in grado di trattare gas con contenuti anche dell'ordine di 3.500 ppmv di NO_x consentendo di raggiungere un contenuto residuo di ossidi inferiore a 150 ppmv.

L'elemento limitante del processo è però il costo operativo, conseguenza dell'elevato consumo specifico di acqua ossigenata-prodotto di per sé non economico (0,55 euro/kg). Dalla stechiometria delle due reazioni si evince come il rapporto di ossidazione NO/NO₂ nella miscela di gas trattato sia determinante nel portare a un diverso consumo di reagente ossidante, a parità di NO_x abbattuti.

Per 100 kg di NO_x (espressi come NO₂) abbattuti sono infatti necessari 111 kg di H₂O₂ (base 100%) nel caso di solo NO, contro 37 kg nel caso di solo NO₂. La presenza di ossigeno nella miscela gassosa gioca a vantaggio di un minor consumo di acqua ossigenata, contribuendo a spostare verso la forma ossidata l'equilibrio NO/NO₂.

Fattori premianti di questo processo sono per contro: il poter lavorare a pressione ordinaria senza dover necessariamente comprimere il gas da trattare, un'elevata efficienza, tale da poter raggiungere i limiti di legge senza ulteriori trattamenti, e il generare come sottoprodotto acido nitrico di concentrazione sufficientemente alta da poter essere riciclato nei processi, anche per il fatto di non aver subito inquinamenti nel trattamento con acqua ossigenata.

Questi fattori, unitamente a un investimento non eccessivo, rendono il processo competitivo e valutabile per il disinquinamento di correnti gassose di portata non eccessiva (ad es. 5.000 Nm³/h) e bassa pressione, senza ricomprimere il gas.

Sistemi di riduzione catalitica selettiva

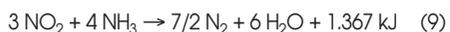
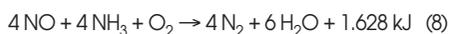
Il termine SCR (Selective Catalytic Reduction) indica in senso generico le tecnologie che utilizzano l'ammoniaca e un catalizzatore appropriato per ridurre in modo selettivo gli ossidi di azoto ad azoto elementare e acqua. La tecnica SCR si è ormai consolidata in oltre 25 anni di applicazioni su scala industriale ed è largamente diffusa nella riduzione di NO_x termici emessi da sorgenti stazionarie, quali le centrali termoelettriche o i motori diesel fissi di grandi dimensioni.

Nel settore chimico ha trovato nella riduzione delle emissioni degli impianti di acido nitrico la sua applicazione più ricorrente. Sviluppata in origine per essere applicata, quale sistema di abbattimento, sulle emissioni degli impianti acido nitrico di vecchia concezione (1.500 - 3.500 ppmv), la tecnologia SCR è da considerarsi oggi una parte integrante del processo, nella progettazione e realizzazione dei nuovi impianti.

L'esperienza operativa accumulata, abbinata ai moderni sistemi di calcolo progettuale, consentono attualmente di realizzare impianti di acido nitrico ottimizzati in modo da tener conto del contributo di tutti i fattori tecnici ed economici: investimento, costo delle materie prime e utilities, soprattutto l'energia, condizioni locali e fattori di emissione ($\text{g NO}_x / \text{t HNO}_3$ prodotto).

Nella Fig. 2 viene illustrato lo schema semplificato del processo. I gas in uscita dalla colonna di assorbimento (C) vengono preriscaldati in uno scambiatore gas-gas a spese del calore residuo contenuto nei gas che provengono dalla combustione dell'ammoniaca. Una quantità misurata di ammoniaca gassosa, molto prossima alla quantità stechiometrica, viene aggiunta (A) in linea e miscelata (M) nella corrente gassosa prima di entrare nel reattore catalitico (R).

Sul letto catalitico avvengono le reazioni descritte nelle eq. 8 e 9.



La temperatura d'esercizio varia solitamente da un minimo di 200 a 450 °C, a seconda del tipo di impianto. I catalizzatori sono a base di V_2O_5 , generalmente caricati su supporti di TiO_2 . La temperatura è un elemento molto importante dal punto di vista della sicurezza, in tutto il circuito a valle del punto di immissione dell'ammoniaca, sino al camino di scarico all'atmosfera. Le dispersioni e i punti freddi che possono portare alla formazione di solidi di ammonio nitrato vengono evitati attraverso un design appropriato e l'utilizzo di coibentazioni. I controlli di temperatura con soglie di allarme e blocco sono comunque utilizzati per segnalare ed evitare il verificarsi di condizioni di potenziale pericolo. Una volta reagiti, i gas caldi sono espansi nella turbina di recupero e rilasciati all'atmosfera attraverso il camino.

Anche per l'SCR è il rapporto di ossidazione della miscela NO/NO_2 che determina il consumo complessivo di ammoniaca. Per 100 kg di NO_x (espressi come NO_2) abbattuti sono necessari ca. 37 kg di NH_3 nel caso di solo NO, contro 49 kg nel caso di solo NO_2 , che in questo caso risulta essere più penalizzante.

In funzione della quantità e tipo di ossidi presenti nella miscela, le reazioni di riduzione, entrambe esotermiche, producono un incremento della temperatura del gas dell'ordine di 5-10 °C. Il catalizzatore, vero cuore del processo, è di norma molto stabile nel tempo ed è in grado di funzionare senza

perdita di attività per periodi di tempo superiori a 10 anni. Il livello di NO_x residuo raggiunto può dipendere, oltre che dalla generazione del catalizzatore, anche dalla pressione di esercizio: nei moderni impianti di acido nitrico che lavorano a 10 bar in assorbimento, si possono raggiungere valori finali di emissione minori di 50 ppm di NO_x , in luogo delle 180 ppm tipiche per un impianto che lavora a 3,5 bar. Il contenuto di ammoniaca non reagita nell'effluente è sempre $< 5 \text{ mg/m}^3$.

Sistemi combinati

In definitiva, la scelta del sistema da adottare dipende maggiormente da fattori legati alle condizioni del processo a monte, nonché all'esigenza di integrare il sistema utilizzato di abbattimento in un contesto che tenga conto anche dei vincoli derivanti dalla situazione locale dell'impianto.

Un ultimo esempio di applicazione è fornito dalla tecnologia HEA (High Efficiency Absorption), licenziata da Rhodia. In tale sistema una colonna di assorbimento in pressione ad alta efficienza, che utilizza piatti di design particolare, è utilizzata per abbassare il contenuto di NO_x a un livello tale da rendere economicamente praticabile il trattamento di riduzione catalitica ad ammoniaca. L'abbinamento delle due tecnologie, che si giustifica soprattutto nel caso di un'elevata concentrazione di NO_x di partenza, offre maggiori margini di manovra sia nella fase di progetto che in quella operativa. Il punto di minima concentrazione di NO_x , che delimita il passaggio tra le due tecnologie di trattamento è nell'ordine di 700 ppm di NO_x con una certa mobilità in ragione della variabilità dei diversi fattori che entrano in gioco.

Riferimento bibliografico

Campbell, L.M., Stone, D.K., and Shareef, G.S., July 1991, "Sourcebook: NOx Control Technology Data" EPA-600/2-91-029, Radian for Control Technology Center, Emission Standards Division, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency



Fig. 5 - Impianto Radici Chimica Deutschland - Zeitz. In primo piano: impianto acido nitrico