

*Scuola Protezione Civile “Ernesto Calcara”*  
**Corso di Gestione Integrata dei Rifiuti Solidi**

# **Gestione dei rifiuti solidi: trattamento gas da impianti di termovalorizzazione**

**prof. ing. Umberto ARENA**



**Dipartimento di Scienze Ambientali  
Seconda Università di Napoli**

**AMRA s.c. a r.l.**

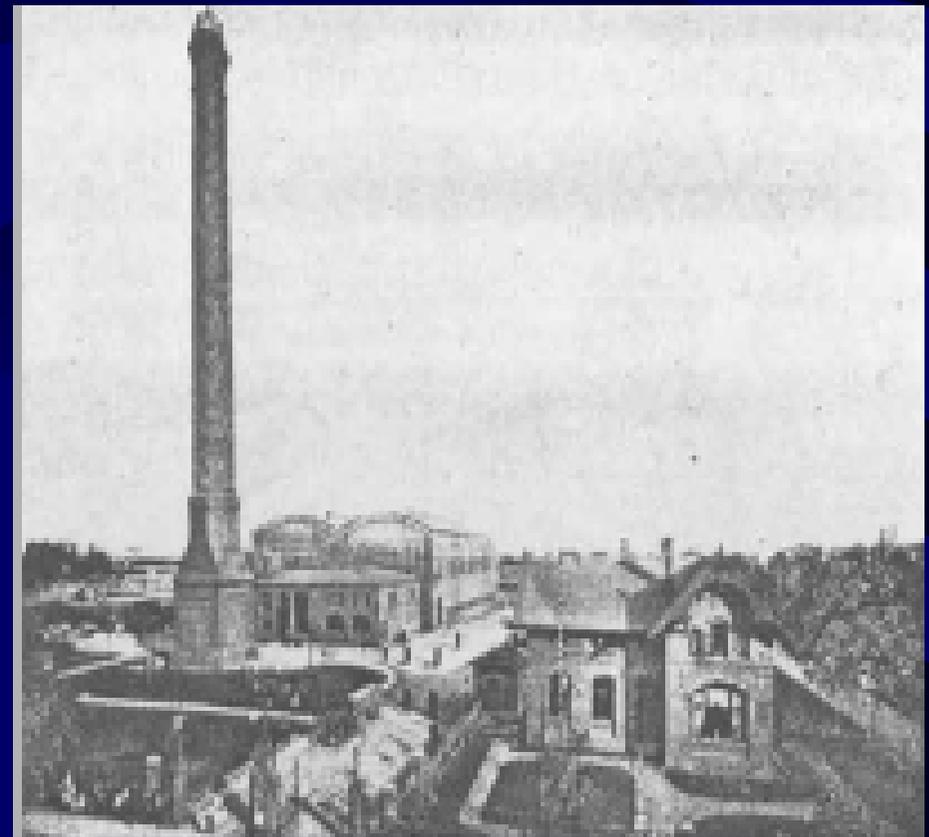
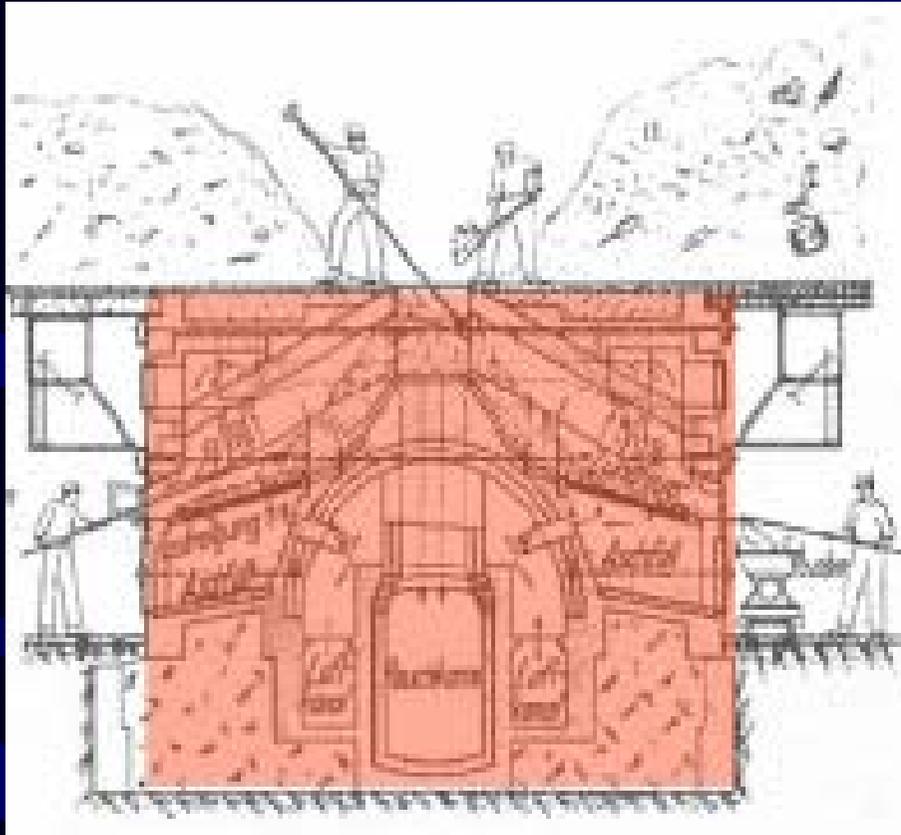
**Analisi e Monitoraggio dei Rischi Ambientali**



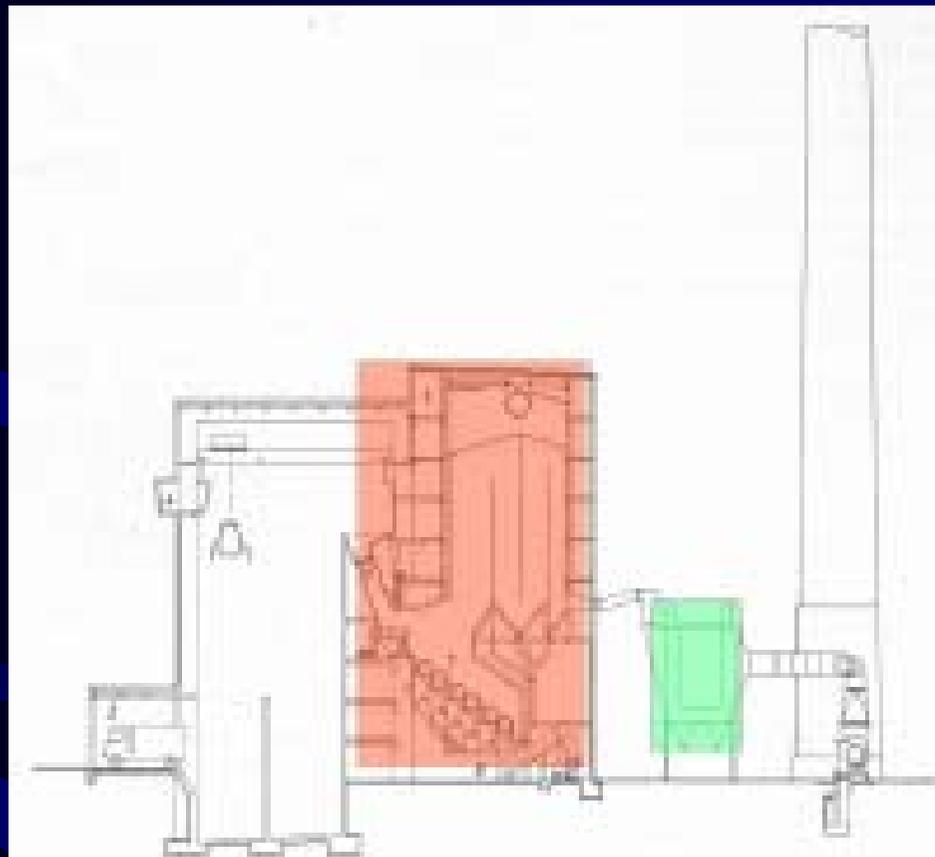
# Termovalorizzazione dei RSU per combustione diretta

- **abbattimento inquinanti  
degli effluenti gassosi**

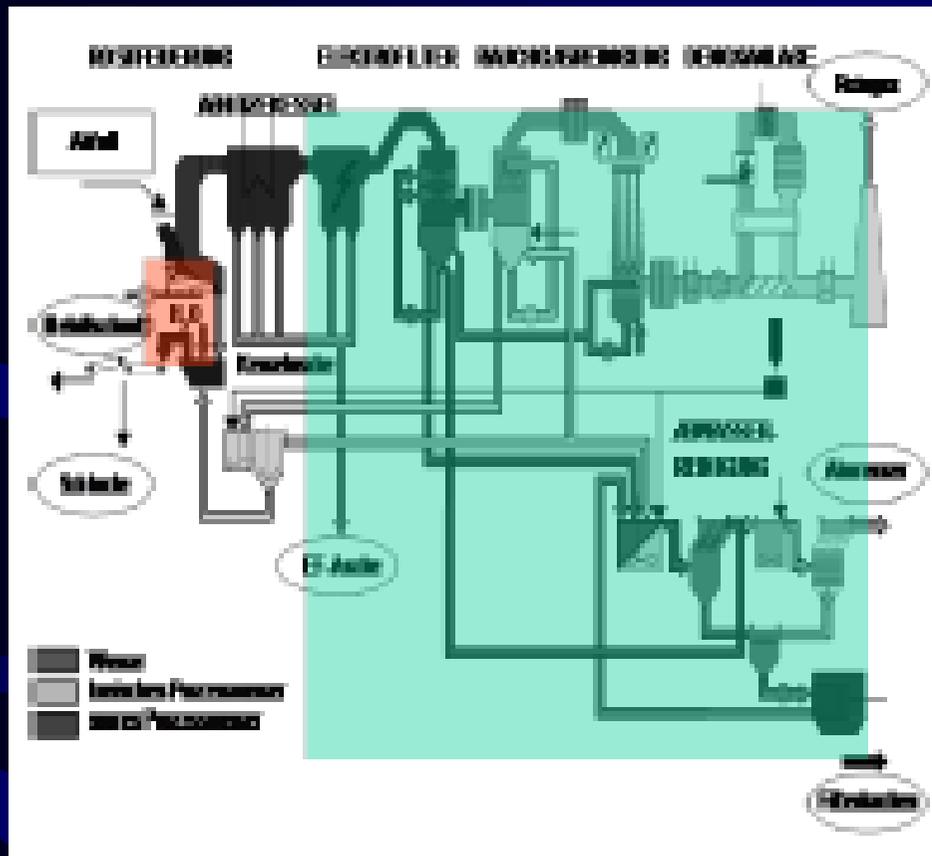
# Inceneritori del 1900



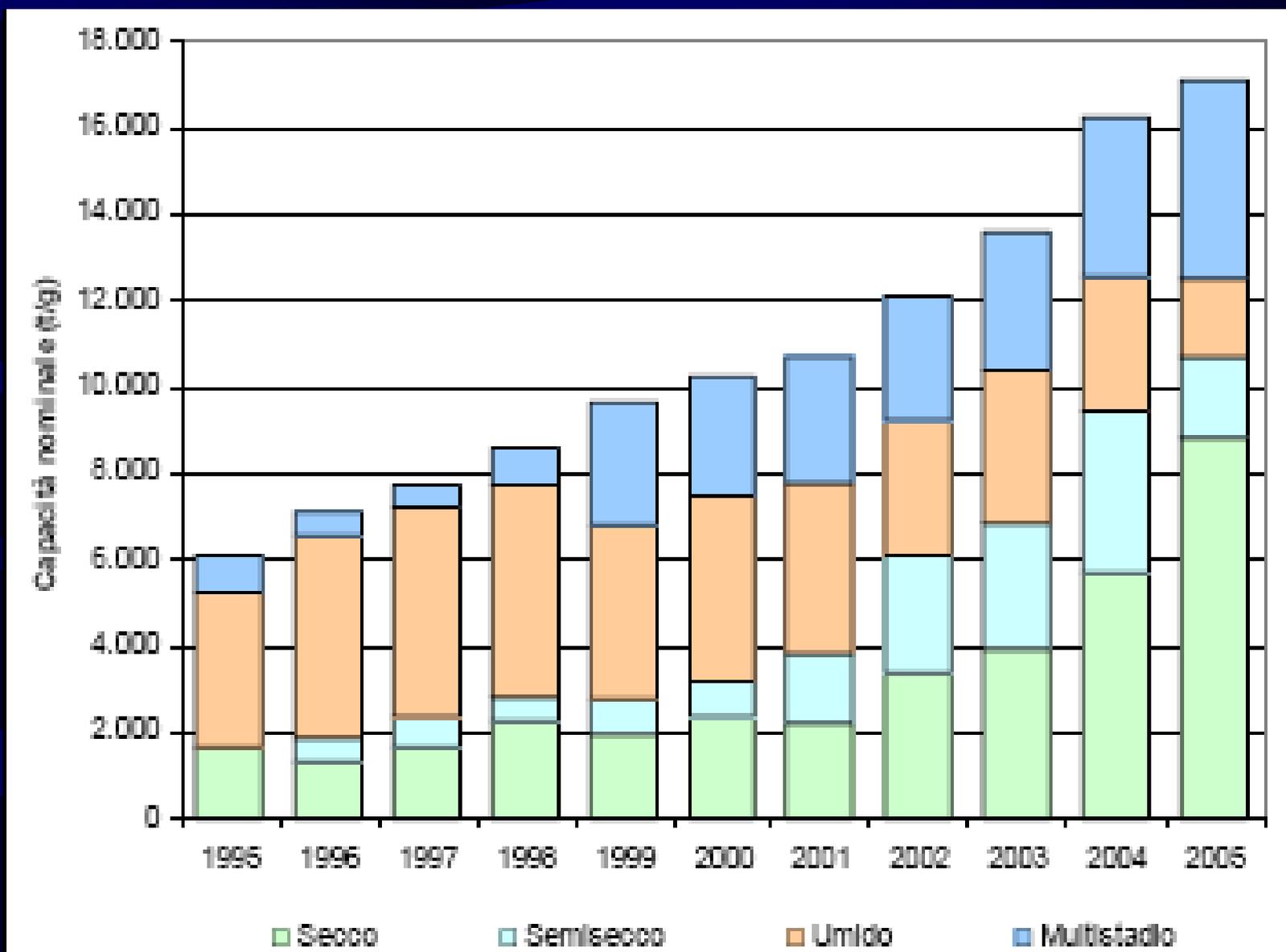
# Inceneritori del 1970

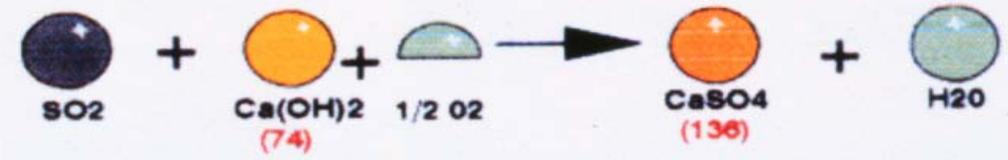
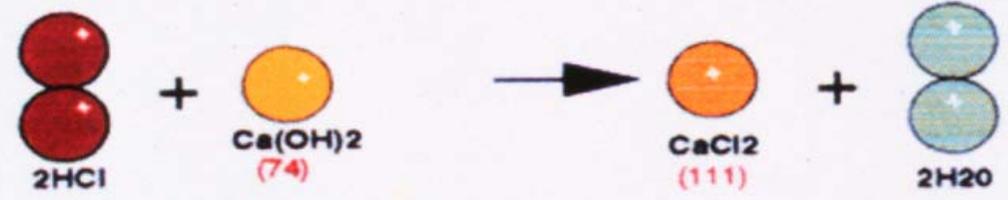
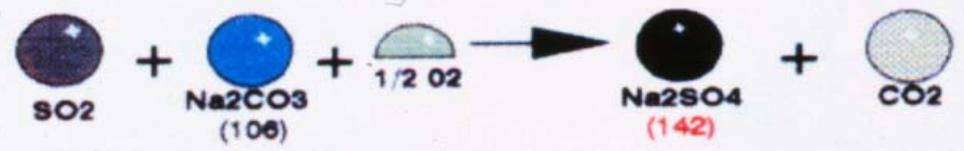
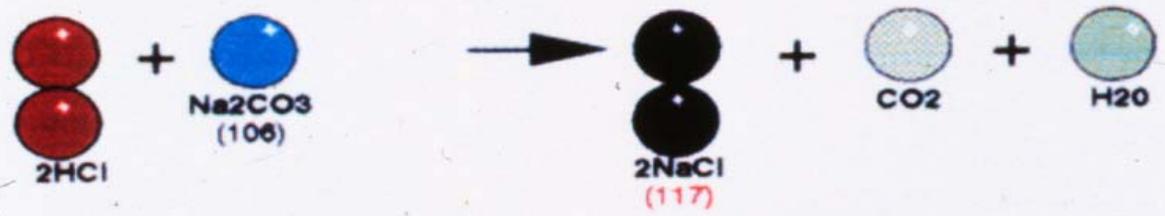


# Inceneritori del 1990



# Sistemi di trattamento degli inquinanti



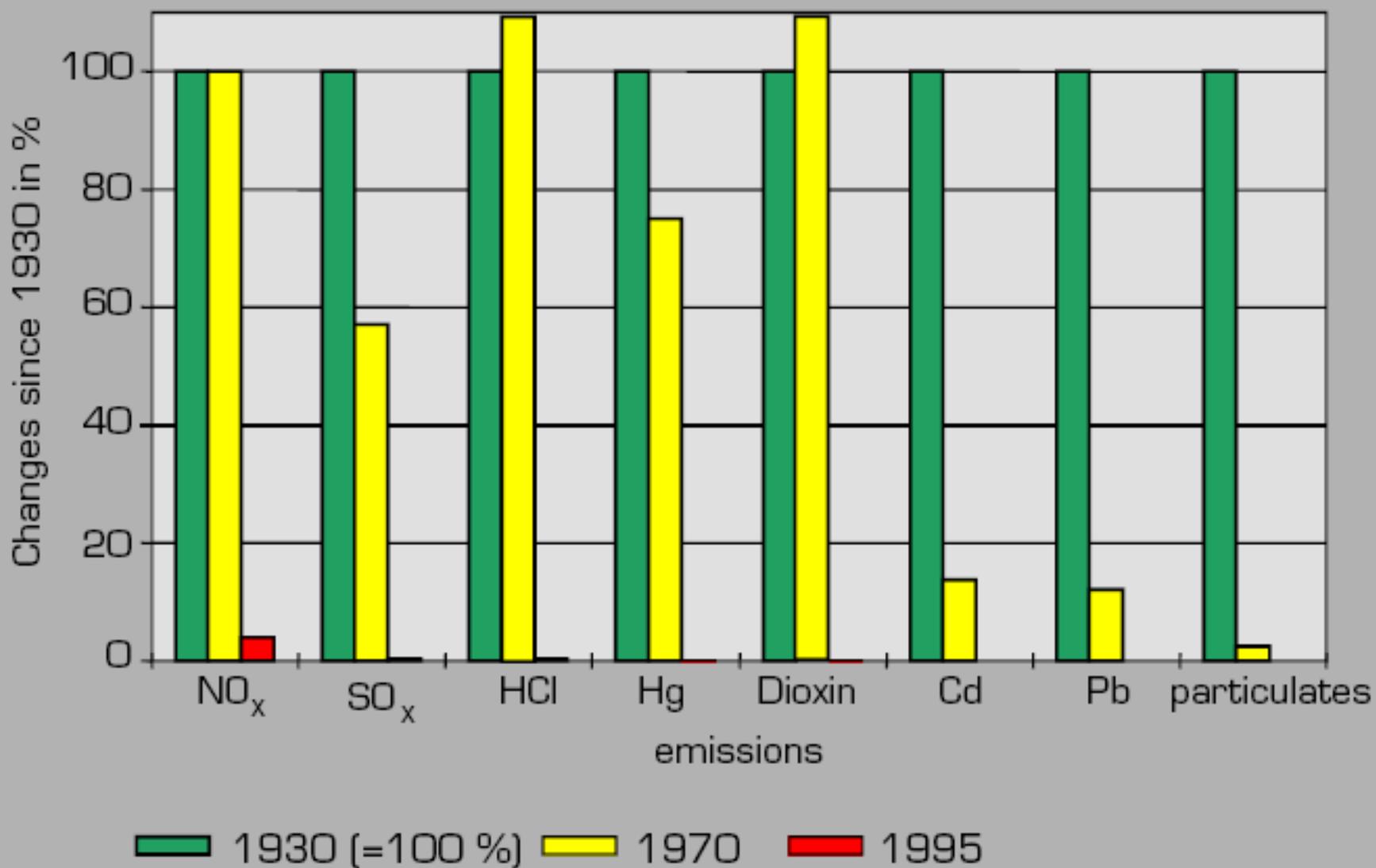


# Termovalorizzazione per combustione

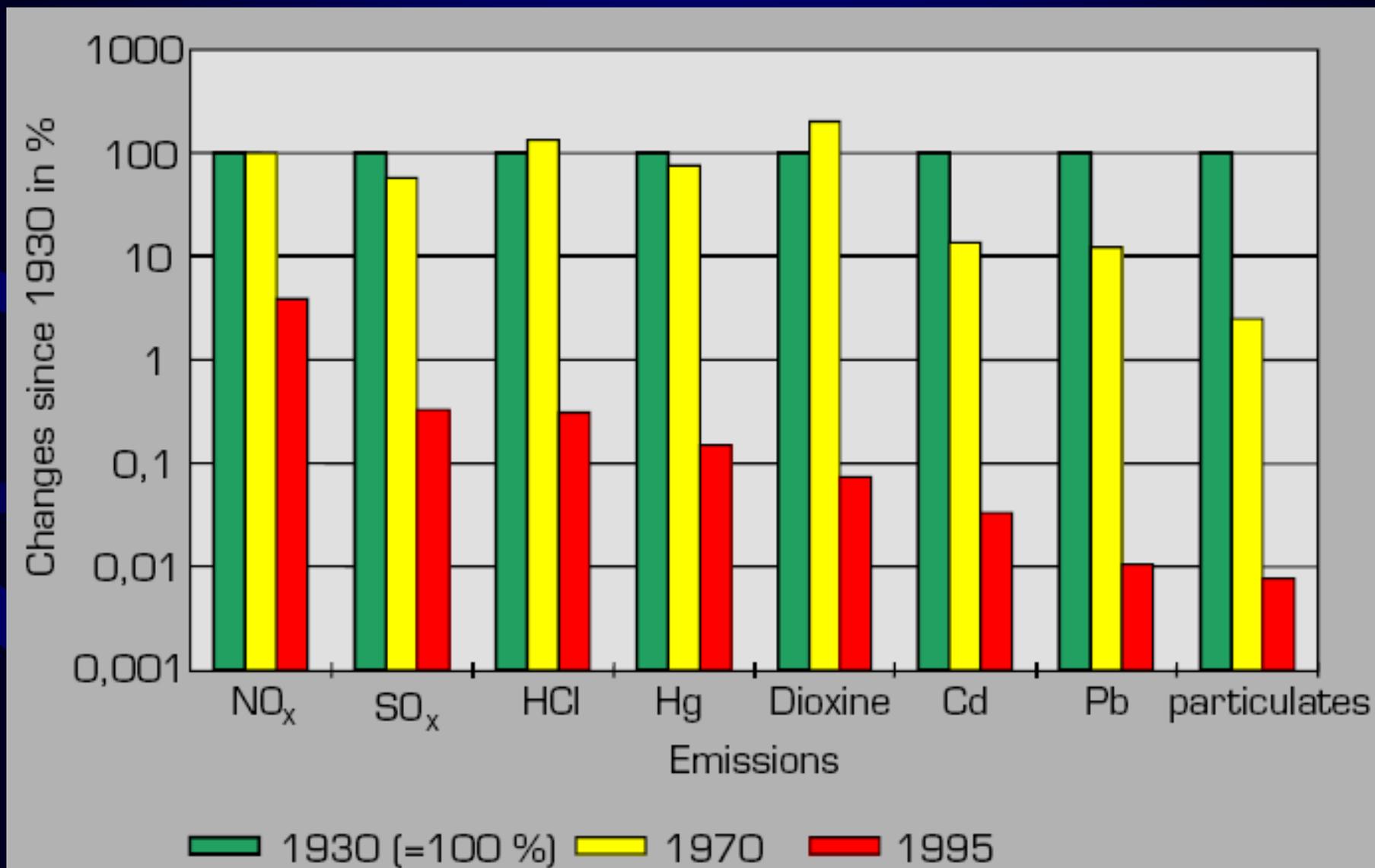
## Le nostre paure:

- **Diossine**
- **Metalli pesanti**
- **Nanopolveri**

# Miglioramento prestazioni inceneritori



# Miglioramento prestazioni inceneritori



# DIOSSINE

Figure 1 Chemical structure of 2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-para-dioxin

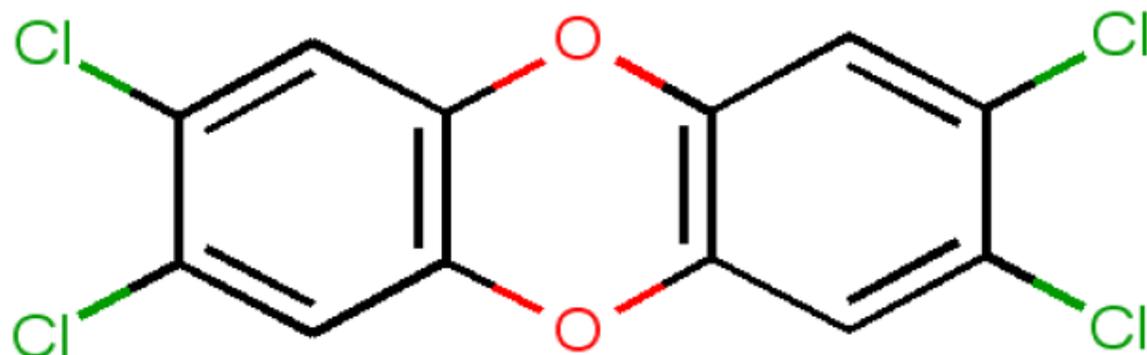
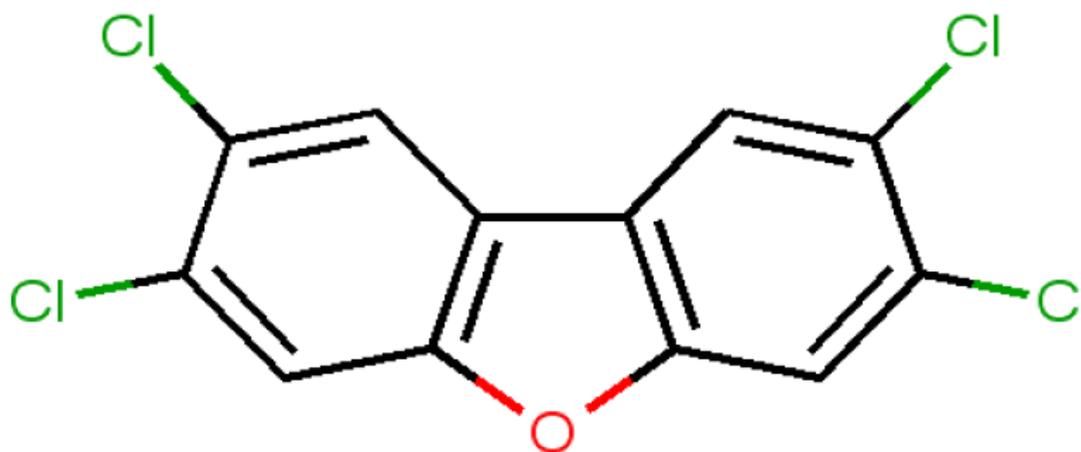


Figure 2 Chemical structure of 2,3,7,8-tetrachloro dibenzofuran



# Emissioni da inceneritori tedeschi:

**66 impianti per 17800t/y** (dati del Min. Ambiente tedesco)

Inquinante	1990	2001	Totali Germania
<b>DIOSSINE</b>	400g	0.5g -99.9%	
<b>POLVERI</b>	25000t	3000t -88%	171000t 1.7%
<b>Arsenico, Cadmio</b>	188t	3t -98.4%	
<b>PIOMBO</b>	58t	0.13t -99.8%	624t 0.02%
<b>MERCURIO</b>	347kg	4.5kg -98.7%	31000 0.015%

# Fattori di emissione di diossine da combustioni

Fonte ISSN - 2007

## ❑ Incenerimento rifiuti a cielo aperto ( $\mu\text{g TCDD-ITEQ}/t_{\text{rifiuti}}$ )

Svezia – simulazione combustione 100 – 900  $\mu\text{g}/t$

US EPA – combustioni di rifiuti in aree rurali 1,7 – 6 433  $\mu\text{g}/t$

## ❑ Centrali termoelettriche ( $\mu\text{g TCDD-ITEQ}/t_{\text{combustibile}}$ )

a carbone 0,024  $\mu\text{g}/t$

a olio combustibile 0,036  $\mu\text{g}/t$

## ❑ Impianti di incenerimento ( $\mu\text{g TCDD-ITEQ}/t_{\text{rifiuti}}$ )

considerando il rispetto del limite di emissione < 0,6  $\mu\text{g}/t$

considerando un impianto con BAT 0,01  $\mu\text{g}/t$

# **DIOSSINE**

## ***FONTI***

- INDUSTRIA CHIMICA (produzione pesticidi, farmaci, solventi, ...)
- INDUSTRIA CARTARIA (processi di sbiancamento)
- EMISSIONI DELLE AUTO
- INDUSTRIA SIDERURGICA
- INCENERIMENTO RIFIUTI

## ***MODALITA' DI ESPOSIZIONE***

- attraverso il cibo (90%)
- attraverso il contatto con la pelle
- attraverso la respirazione diretta

## Emissioni al camino per le centrali di Robbins (USA, dati EPA 01/97) e di Brescia (10/98)

Inquinante	Unità A di Robbins	Unità B di Robbins	Limite normativo	Limite proposto per la Campania	Unità di Brescia
PM	2.67	9.98	10	5	0.07
HCl	5.34	7.20	10	8	11.15
SO <sub>2</sub>	1.89	1.02	50	40	7.3
CO	3.14	1.92	50	50	8.55
NO <sub>2</sub>	107	134	200	100	79.5
<i>Diossine</i>	<i>0.03E-06</i>	<i>0.09E-06</i>	<i>0.10E-06</i>	<i>0.04E-06</i>	<i>0.008E-06</i>

\* tutti i dati in mg/m<sup>3</sup>

# Emissioni al camino per le centrali di Robbins (USA, dati EPA 01/97) e di Brescia (10/98)

Inquinante	Unità A di Robbins	Unità B di Robbins	Limite normativo	Limite proposto per la Campania	Unità di Brescia
<b>Cd+Ti</b>	<b>0.01</b>	<b>0.02</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	<b>&lt;0.001</b>
<b>Pb+Cr+Cu+</b>	<b>0.08</b>	<b>0.06</b>	<b>0.50</b>	<b>0.20</b>	<b>0.0032</b>
...					
<b>Hg</b>	<b>0.01</b>	<b>0.002</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>	<b>0.021</b>
<b>IPA</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.008</b>	<b>0.010</b>	<b>0.010</b>	<b>&lt;0.001</b>
<b>TOC</b>	<b>0.06</b>	<b>0.43</b>	<b>10</b>	<b>5</b>	<b>-</b>

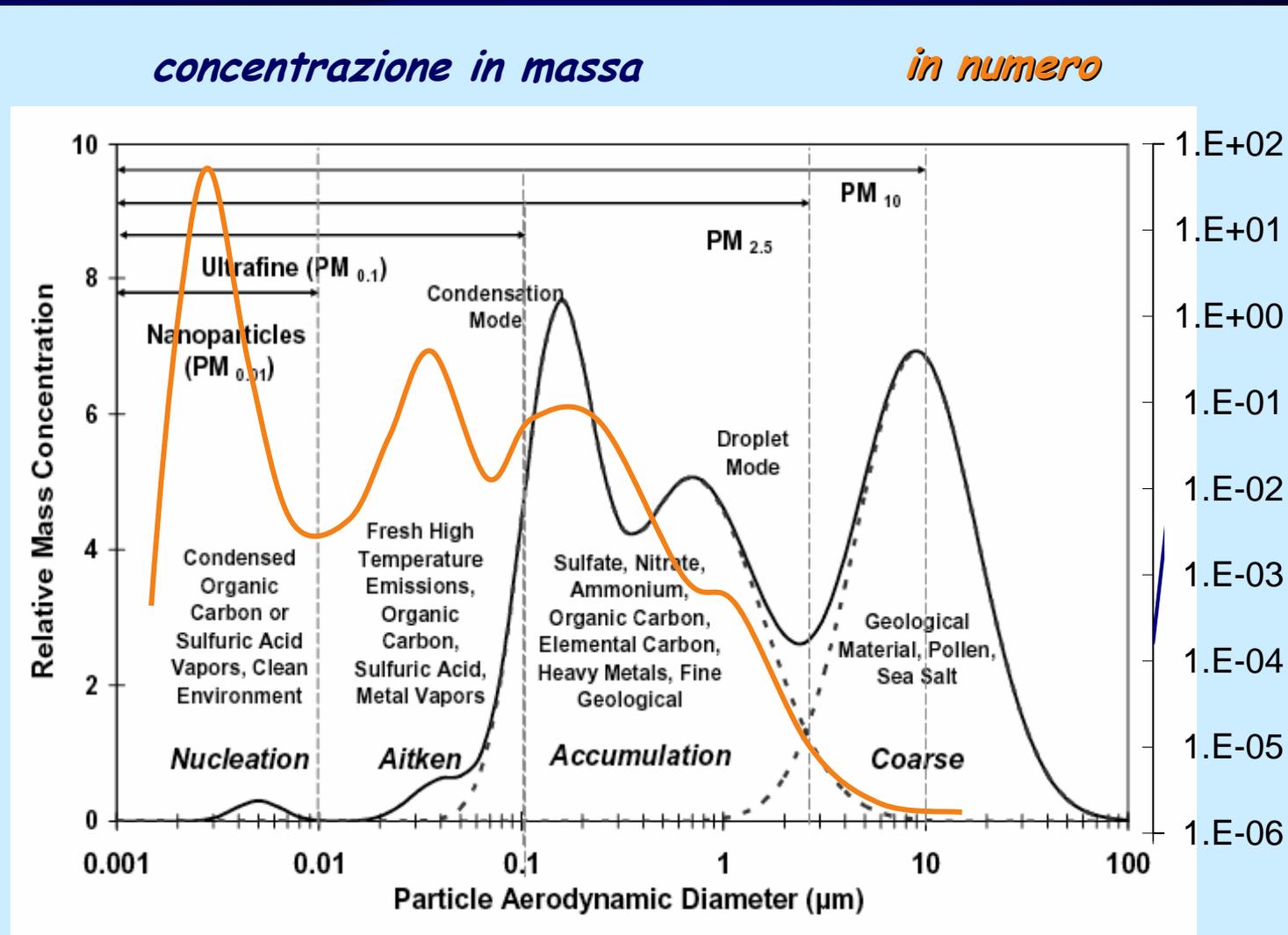
\* tutti i dati in  $\text{mg}/\text{m}^3$

# Termovalorizzatori: emissioni a confronto

Uno studio della UE condotto da 16 esperti di università inglesi, spagnole, francese e tedesche ha calcolato la variazione max di concentrazione di inquinanti per un termovalorizzatore da 250.000t/y che rispetti le regole del 1994.

Inquinante	Cmax (ng/m <sup>3</sup> )	Concentr. Ambiente urbano (ng/m <sup>3</sup> )	Curb/Cmax	Concentr. WHO (ng/m <sup>3</sup> )	Cwho/Cmax
PM	39	34000	870	50000	1280
NO2	773	46000	60	15000	19
SO2	193	25000	130	50000	260
CO	193	2230000	11500	10000000	51800
Pb	0,42	566	1350	1000	2380
<i>Diossine</i>	<i>3,86E-07</i>	<i>1,00E-4</i>	<i>260</i>	<i>4.40E-04</i>	<i>1150</i>

# Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico

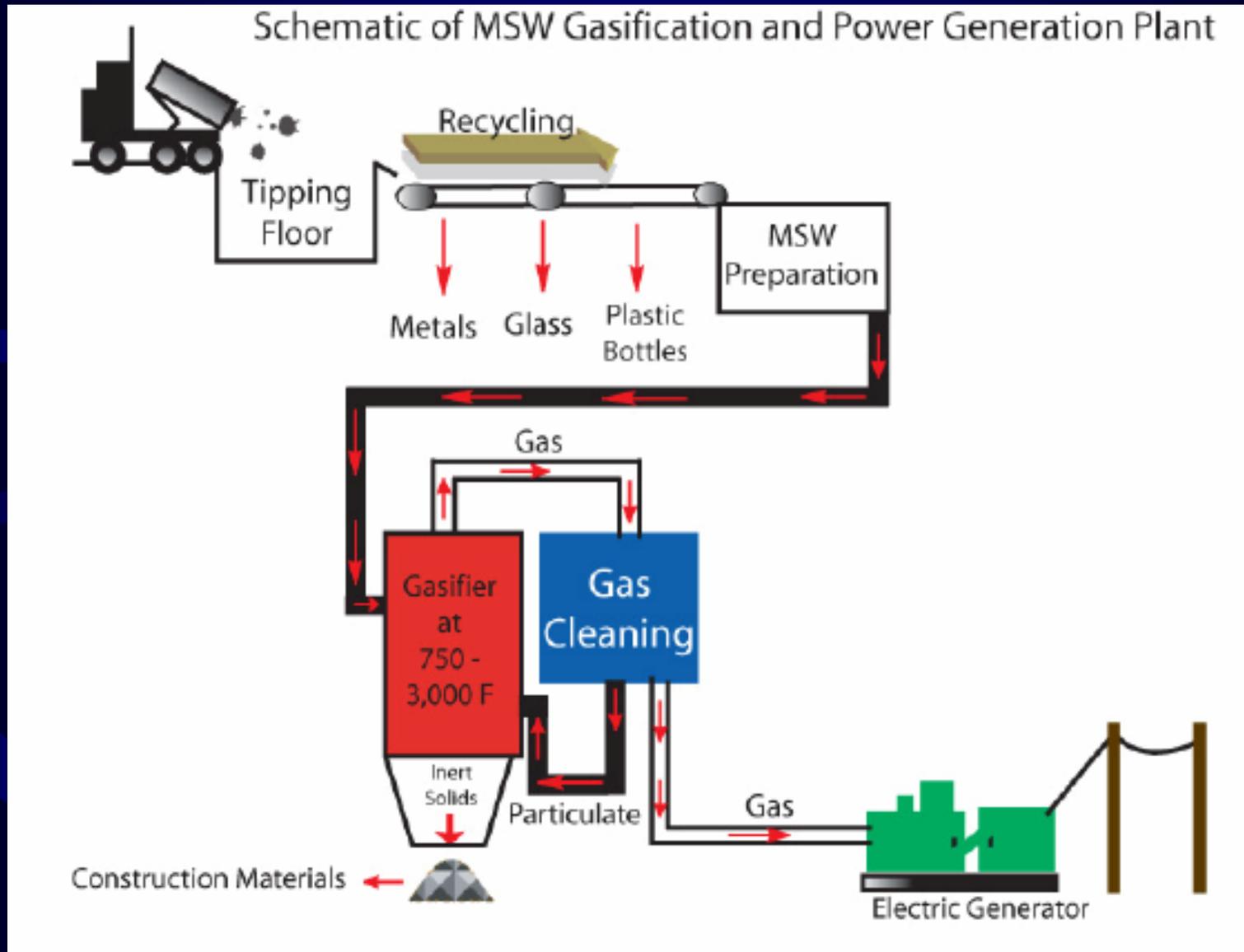


1 particella 1 micron = 1E9 particelle da 1 nm

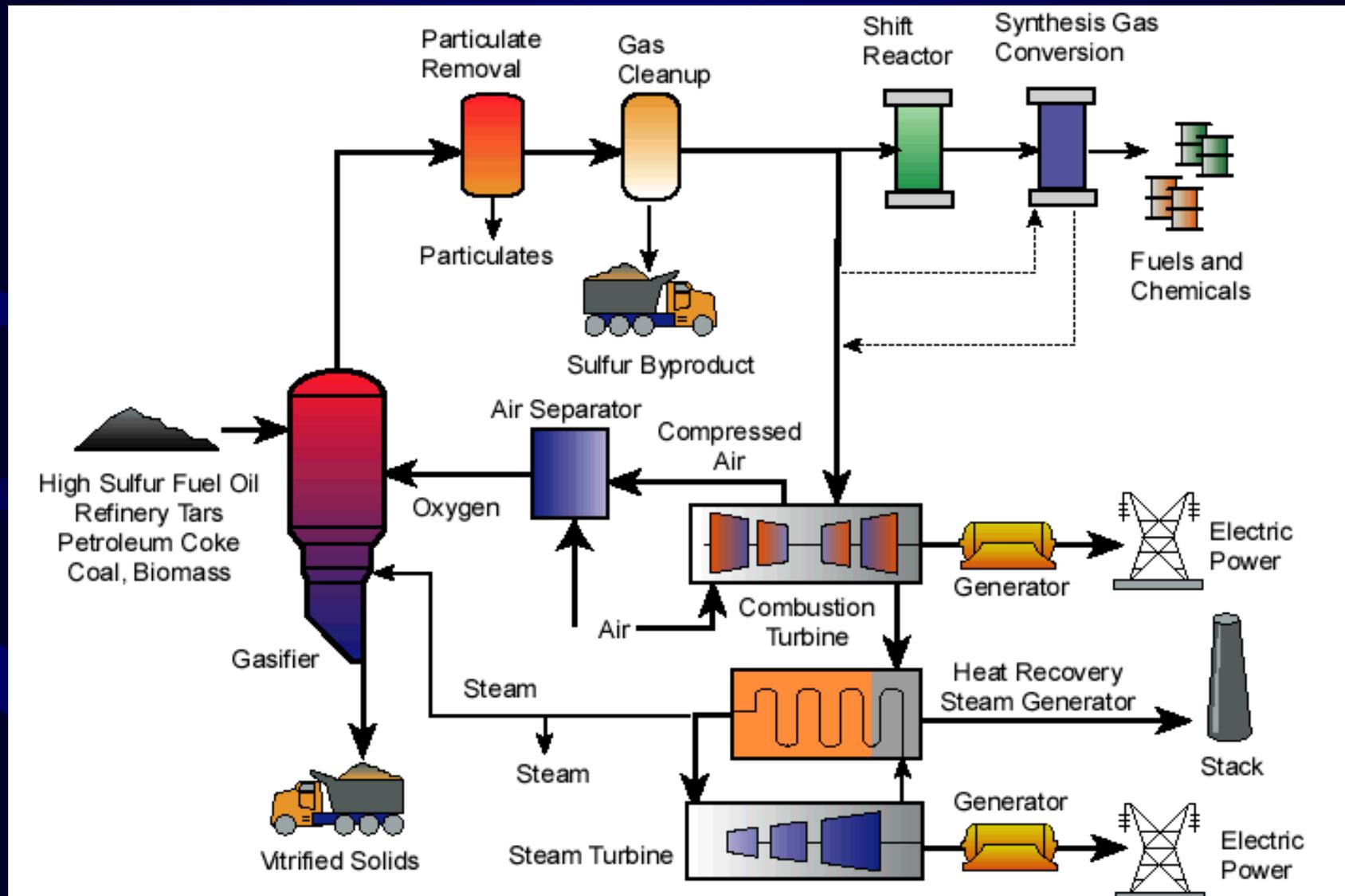
# Termovalorizzazione dei RSU per gassificazione

- **pulizia del syngas per le  
varie applicazioni finali**

# Gasificazione vs Combustione

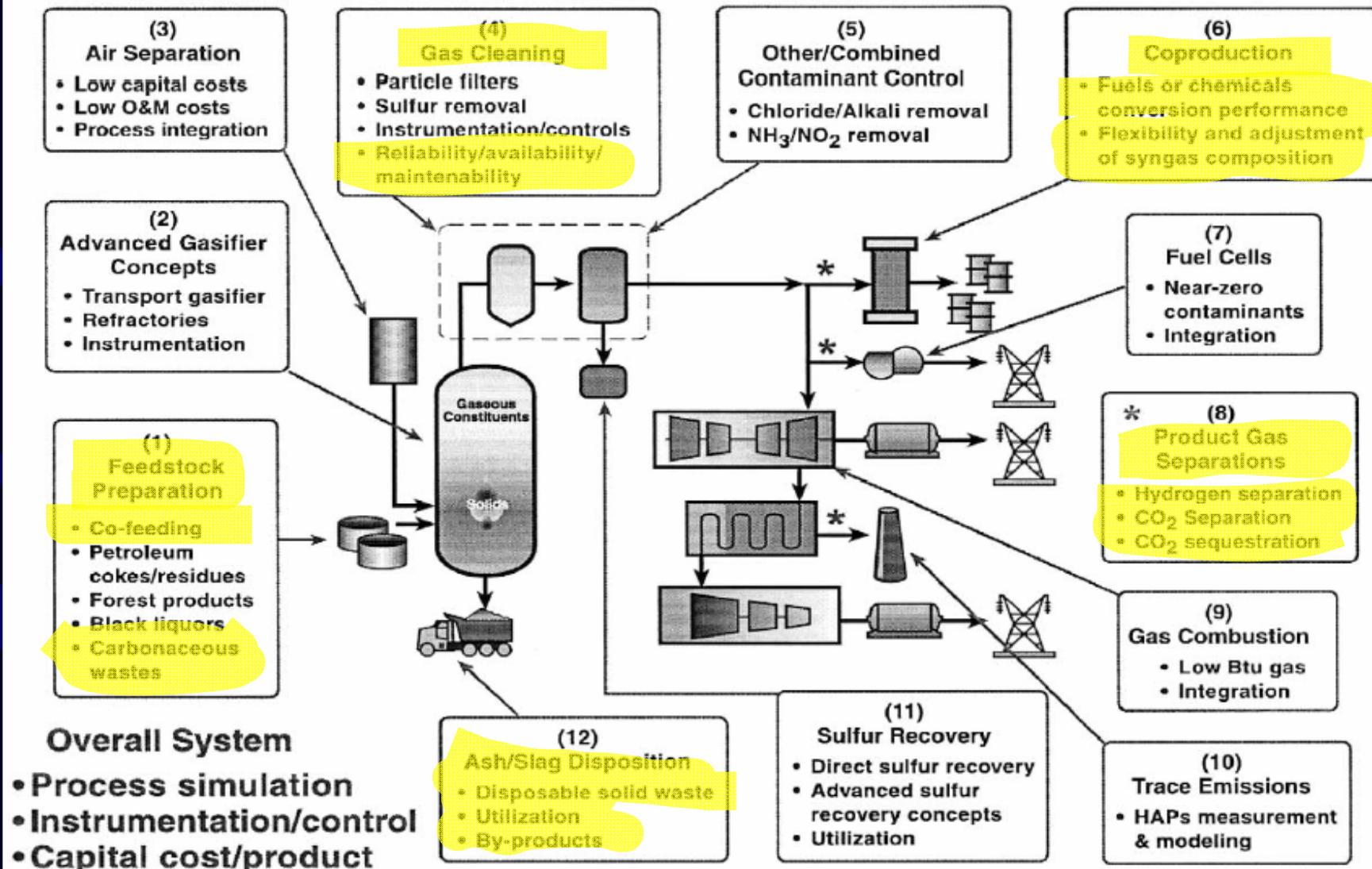


# Are di ricerca



# Are di ricerca

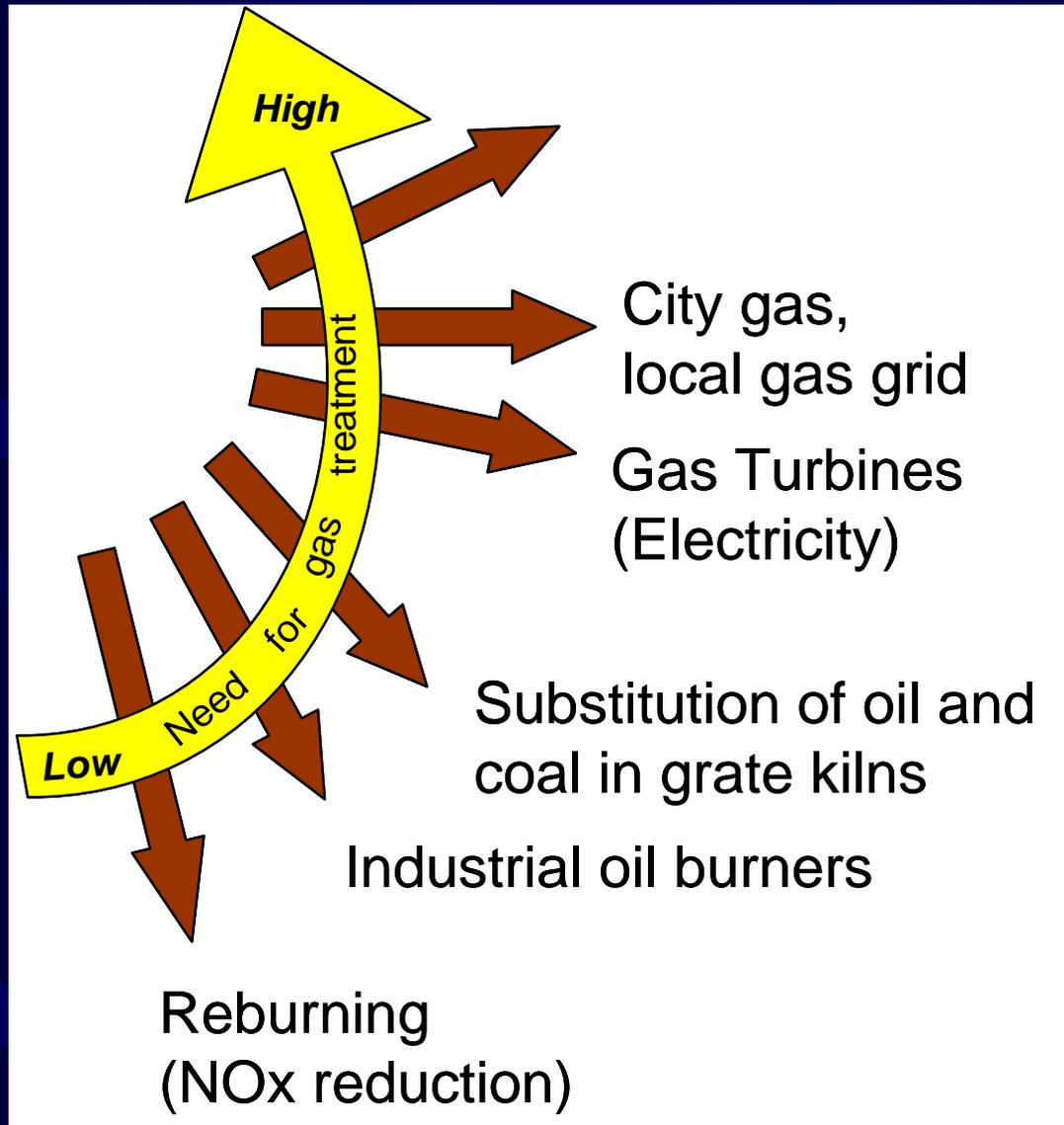
## IGCC R&D Issues



# Il problema della pulizia del syngas

- Durante la gassificazione vengono rilasciati all'interno del syngas alcuni inquinanti (**tar, metalli pesanti, alogeni, composti alcalini**) che possono creare seri problemi ambientali e operativi.
- Poiché i mercati per i gassificatori senza *gas cleaning* sono piuttosto limitati, la chiave per ottenere un recupero di energia ambientalmente ed economicamente efficiente dalla gassificazione di rifiuti solidi è superare i problemi associati alla formazione ed al rilascio di questi contaminati.

# Ruolo critico del gas cleaning



# Controllo di $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{NH}_3$ and $\text{HCl}$

- La formazione di  **$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCl}$**  è inevitabile perché legata agli ammontari di S, N e Cl nel rifiuto o nella biomassa alimentata. La loro presenza può limitare le applicazioni finali del gas prodotto.
- Il syngas deve avere un sufficiente potere calorifico ma anche livelli bassi di  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$  per evitare problemi nelle apparecchiature a valle e/o emissioni di inquinanti.
- **Per minimizzare la formazione di  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HCl}$  è importante comprendere l'influenza del materiale minerale**, presente nel combustibile o aggiunto al processo come catalizzatore o sorbente.

# Controllo di H<sub>2</sub>S

- La presenza di **H<sub>2</sub>S** nei sistemi di combustione del syngas può portare a SO<sub>x</sub>, mentre l'H<sub>2</sub>S, anche in basse concentrazioni, nelle *fuel cells* causa avvelenamento e corrosione dell'apparecchiatura.
- **Elementi quali Fe, Ni, Si, Al, Na, K, Ti, Mg, Ca, presenti nel combustibile possono agire come sorgente di catalizzatore a basso costo** sia sulla velocità di reazioni coinvolte nel processo di gassificazione sia per il cracking di idrocarburi che può portare ad una riduzione della produzione di tar.
- **Il materiale minerale può agire come sorbente per l'H<sub>2</sub>S** (alte ritenzioni di S and Cl sono state collegate alla presenza di alti livelli di Ca, K e Na nelle biomasse).

# Controllo di H<sub>2</sub>S

- Diverse reazioni con **ossidi e carbonati di Fe, Mg e Ca possono portare alla ritenzione di S** nei solidi:



dove M è Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup>.

- **Le basse temperature tendono a favorire la formazione di FeS, ZnS, MnS, PbS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>S**, durante la gassificazione di biomasse, producendo ritenzione di S elementare e quindi riduzione di H<sub>2</sub>S nel gas.

- **Le ceneri del carbone possono agire come sorbente di H<sub>2</sub>S** nel gas attraverso la formazione di solfuri di metalli alcalini (Na, K) e alcalino terrosi (Mg, Ca).

# Controllo di NH<sub>3</sub>

- Se il gas prodotto dalla gassificazione deve essere usato in sistemi di combustione, il 50-90% dell'**NH<sub>3</sub>** presente nel gas può essere convertita a NO<sub>x</sub>.
- **Il CaO svolge un ruolo importante nella decomposizione dell'HCN** e può agire come catalizzatore nella decomposizione dell'**NH<sub>3</sub>**:
  - $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
- La presenza di Ca e K favorisce la formazione di NH<sub>3</sub> e N<sub>2</sub> per decomposizione dell'HCN.
- **La presenza di Fe nel sistema dà luogo alla formazione di N<sub>2</sub> a spese del *fuel-N* rilasciato in volatili, tar e char.**

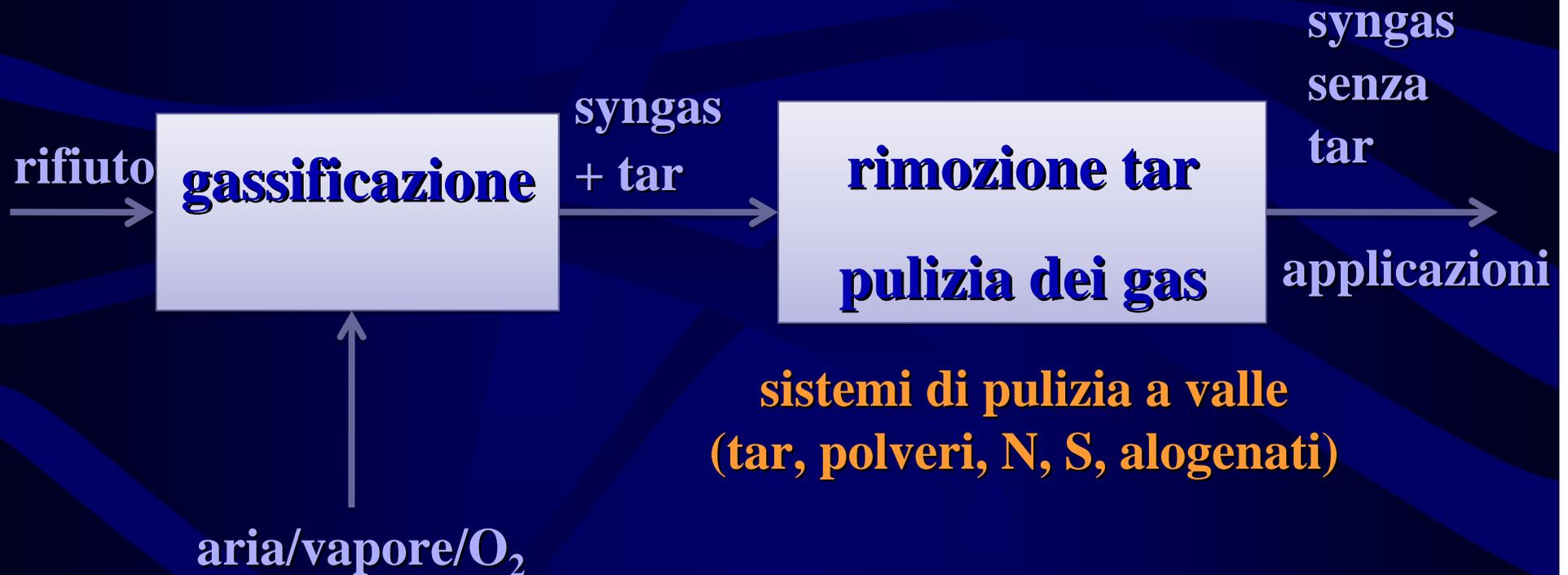
# Controllo di HCl

- Per la sua reattività e natura corrosiva, l'**HCl** può portare a corrosione e degradazione di apparecchiature e alla riduzione di efficienza nella rimozione di S. Per le *fuel cells*, la concentrazione di HCl deve essere minore di 1ppmv, per evitare che reagisca con l'elettrolita originando alogenuri.
- **Le emissioni di Cl dipendono molto dalla presenza/concentrazione di metalli alcalini** nel sistema di gassificazione. Le interazioni tra Cl e metalli alcalini sono così importanti che la volatilizzazione di questi metalli può dipendere più dalla concentrazione di Cl che da quella dei metalli stessi. L'ammontare di Cl nel fuel e quello di HCl formato sono infatti correlati in modo non lineare proprio perché i metalli potrebbero formare composti stabili con Cl.

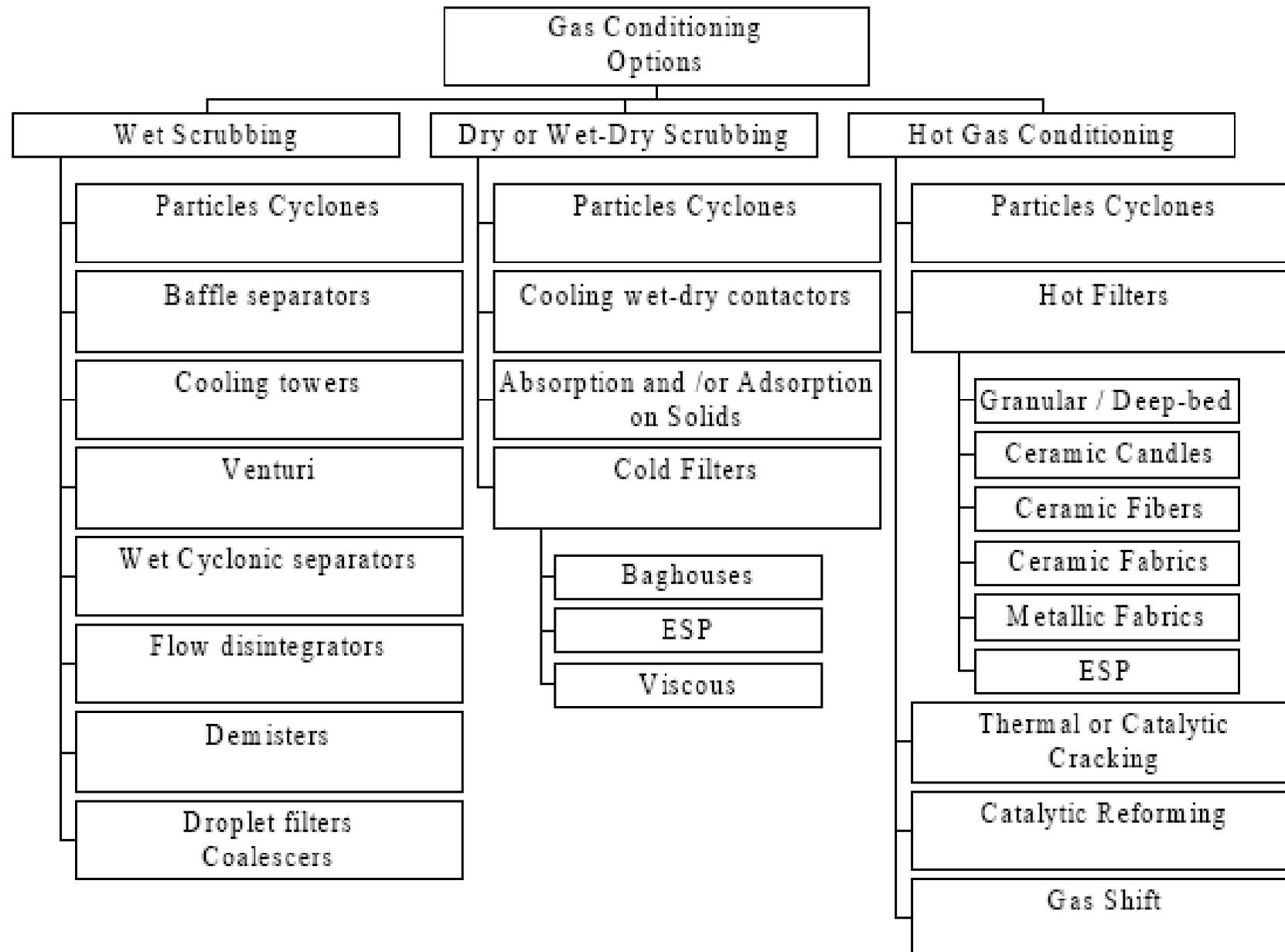
# Controllo del tenore di tar

- L'attività di ricerca è concentrata su **il principale problema della pulizia del gas, quello di un adeguato controllo del tenore di tar** (una miscela di un ampio spettro di idrocarburi condensabili, operativamente definita in gassificazione come il materiale nella corrente di prodotti che è condensabile nel gassificatore o negli stadi di processo successivi o nei dispositivi di conversione finale)
- I tar possono danneggiare apparecchiature e dispositivi per l'applicazione finale del *syngas* (si richiedono tenori  $< 10 \text{ mg/m}^3_{\text{N}}$  per i motori; meno della metà per le turbine e un ordine di grandezza minore per i processi di conversione catalitica), creare difficoltà nella gestione delle miscele acqua-tar o contaminazione delle correnti di rifiuto.
- Ci sono **due opzioni** per il controllo del contenuto di tar nel gas prodotto da un gassificatore.

# Rimozione dei tar: metodi secondari



# Rimozione dei tar: metodi secondari



# Rimozione dei tar: metodi primari

