

# POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Meccanica



Tecnologie De-NO<sub>x</sub> e De-SO<sub>x</sub> per forni di processo.

Relatore: Chiar.mo Prof. Giancarlo Ferrari

Tesi di Laurea di:

Gianni GAMONDI  
Matr. 739999

Anno Accademico 2011 – 2012



**AFORISMA:**

Tutto è veleno,  
niente è veleno,  
è la dose che fa il veleno

Paracelsus

*Ai miei genitori e alla compagnia di noialtri,  
grazie.*



# Indice generale

<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>13</b>
<b>CAPITOLO 1</b>	
<b>PRINCIPALI INQUINANTI IN UN FORNO A COMBUSTIONE</b>	
<b>1.1 L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2 GLI OSSIDI DI AZOTO .....</b>	<b>19</b>
1.2.1 THERMAL NO <sub>x</sub> .....	20
1.2.2 PROMPT NO <sub>x</sub> .....	21
1.2.3 FUEL NO <sub>x</sub> .....	21
<b>1.3 GLI OSSIDI DI ZOLFO.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4 ALTRI INQUINANTI.....</b>	<b>23</b>
<b>1.5 LA NORMATIVA EUROPEA.....</b>	<b>24</b>
<b>1.6 LO STANDARD API .....</b>	<b>26</b>
<b>CAPITOLO 2</b>	
<b>TECNOLOGIE PER LA RIMOZIONE DI NO<sub>x</sub></b>	
<b>2.1 MISURE PRIMARIE.....</b>	<b>29</b>
2.1.1 RIDUZIONE DELL'ECCESSO D'ARIA .....	30
2.1.2 AIR-STAGING AND FUEL-STAGING .....	31
2.1.3 RICIRCOLO GAS COMBUSTI .....	32
2.1.4 DIMINUIZIONE DELLA TEMPERATURA DELL'ARIA DI PRE- RISCALDAMENTO .....	33
2.1.5 BRUCIATORI ULTRA-LOW NO <sub>x</sub> .....	33
2.1.6 BRUCIATORI RADIANTI .....	34
<b>2.2 MISURE SECONDARIE.....</b>	<b>35</b>
2.2.1 SNCR.....	36
2.2.2 SCR.....	39
2.2.3 CATALIZZATORI AD ASSORBIMENTO E RIDUZIONE .....	46
<b>2.3 L'IMPIANTO PER L'AMMONIACA.....</b>	<b>48</b>
<b>2.4 EFFICIENZA DELLE VARIE TECNOLOGIE .....</b>	<b>51</b>
<b>CAPITOLO 3</b>	
<b>TECNOLOGIE PER LA RIMOZIONE DI SO<sub>x</sub></b>	
<b>3.1 MISURE PRIMARIE.....</b>	<b>53</b>
3.1.1 IDRODESOLFORAZIONE .....	53
3.1.2 OSSIDO DESOLFORAZIONE .....	54
3.1.3 BIODESOLFORAZIONE .....	55
<b>3.2 MISURE SECONDARIE.....</b>	<b>56</b>
3.2.1 PROCESSI A UMIDO .....	57
3.2.2 PROCESSI A SEMI-SECCO.....	62
3.2.3 METODO A SECCO, INIEZIONE NEI CONDOTTI FUMI .....	63

3.2.4 PROCESSI RIGENERATIVI.....	64
<b>CAPITOLO 4</b>	
<b>VALUTAZIONE ECONOMICA PER ALCUNE TECNOLOGIE DE-NO<sub>x</sub></b>	
<b>4.1 MODELLO SNCR.....</b>	<b>67</b>
4.2 BRUCIATORI .....	68
<b>4.3 MODELLO SCR.....</b>	<b>71</b>
4.3.1 I CONDOTTI .....	71
4.3.2 IL VENTILATORE INDOTTO .....	72
4.3.3 IL CATALIZZATORE .....	72
4.3.4 IL SISTEMA PER L'AMMONIACA.....	73
4.3.5 MODELLO COMPLETO .....	74
<b>4.4 MODELLO RICIRCOLO ESTERNO DEI GAS.....</b>	<b>75</b>
<b>4.5 COSTO DI RIMOZIONE.....</b>	<b>76</b>
<b>CAPITOLO 5</b>	
<b>APPLICAZIONE A DUE SURRISCALDATORI DI VAPORE</b>	
<b>5.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO E DEL PROCESSO.....</b>	<b>79</b>
<b>5.2 FATTIBILITÀ PROGETTUALE PER L'ABBATTIMENTO DEGLI NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>82</b>
5.2.1 MISURE PRIMARIE.....	82
5.2.2 MISURE SECONDARIE.....	84
<b>5.3 VALUTAZIONE ECONOMICA E SCELTA FINALE.....</b>	<b>87</b>
<b>CAPITOLO 6</b>	
<b>APPLICAZIONE A UN CRUDE OIL HEATER</b>	
<b>6.1 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO E DEL PROCESSO.....</b>	<b>89</b>
<b>6.2 FATTIBILITÀ PROGETTUALE PER L'ABBATTIMENTO DEGLI NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>91</b>
6.2.1 MISURE PRIMARIE.....	92
6.2.2 MISURE SECONDARIE.....	93
<b>6.3 ABBATTIMENTO DEGLI SO<sub>x</sub>.....</b>	<b>95</b>
<b>6.4 VALUTAZIONE ECONOMICA E SCELTE FINALI .....</b>	<b>95</b>
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>98</b>
<b>ALLEGATI.....</b>	<b>101</b>
ALLEGATO A .....	101
ALLEGATO B .....	105
ALLEGATO C .....	107
ALLEGATO D.....	111
ALLEGATO E .....	113
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>115</b>

## Indice delle figure

Figura 1 Schema di un box a tubi orizzontali .....	14
Figura 2 vita media dell'inquinante in una scala spazio/tempo.....	18
Figura 3 Emissioni dei diversi tipi di NOx in base alla temperatura .....	22
Figura 4 misure primarie per la riduzione di NOx.....	29
Figura 5 camera di combustione prima e dopo l'applicazione di misure primarie .....	30
Figura 6 ultra low nox burner .....	32
Figura 7 Bruciatore radiante .....	35
Figura 8 Schema impianto SNCR.....	37
Figura 9 Reazioni all'interno dell' SNCR .....	38
Figura 10 efficienza di abbattimento dei sistemi SNCR.....	39
Figura 11 Sistema SCR applicato a un forno pre-esistente.....	40
Figura 12 schema di funzionamento di un impianto SCR con annesso sistema di distribuzione dell'ammoniaca .....	41
Figura 13 Schema reattore catalitico.....	41
Figura 14 Riduzione NOx in base al volume del catalizzatore.....	42
Figura 15 efficienza di abbattimento e ammonia slip in funzione del rapporto molare ammoniaca-NOx .....	43
Figura 16 Forme più comuni di catalizzatori: honeycomb, plate, corrugate .....	44
Figura 17 Catalizzatore a pellets della Shell.....	44
Figura 18 Reattore catalitico di un impianto SCR.....	45
Figura 19 impianto Mitsubishi per la distribuzione dell'ammoniaca.....	49
Figura 20 Serbatoio per lo stoccaggio dell'ammoniaca .....	50
Figura 21 Impianto HDS per diesel .....	54
Figura 22 Schema del processo ODS.....	55
Figura 23 Schema impianto per la biodesolfurazione.....	56
Figura 24 misure secondarie per la rimozione degli ossidi di zolfo .....	57
Figura 25 Assorbitore ad umido .....	58
Figura 26 Spray tower.....	59
Figura 27 Packed tower .....	60
Figura 28 JBR .....	61
Figura 29 KRC .....	62
Figura 30 costo d'investimento e annuale per impianti SNCR .....	67
Figura 31 Numero di bruciatori necessari per generare il calore necessario .....	69
Figura 32 Costo bruciatori LNB e ULNB per diverse taglie di impianto.....	69
Figura 33 Costo totale d'investimento .....	70
Figura 34 Costo singolo bruciatore LNB in base alla potenzialità .....	70
Figura 35 Costi per il fan indotto .....	72
Figura 36 Consumo di ammoniaca annuale.....	74
Figura 37 Costi d'investimento e annualizzati per il sistema SCR .....	75
Figura 38 Costo d'investimento e annuale per il sistema FGR.....	76

Figura 39 Riduzione ossidi di azoto per le varie tecnologie .....	77
Figura 40 Costo per tonnellata di NO <sub>x</sub> rimossa.....	78
Figura 41 Sketch preliminare e relative dimensioni .....	81
Figura 42 Bruciatore: fiamma e disegno tecnico .....	83
Figura 43 Andamento emissioni in funzione della temperatura di ingresso dell'aria .....	83
Figura 44 Sketch preliminare del crude oil heater .....	90
Figura 45 Fiamma del bruciatore.....	91
Figura 46 Possibile zona per l'installazione dell' SCR.....	94

## Indice delle tabelle

Tabella 1 Inquinanti primari e secondari .....	19
Tabella 2 NO <sub>x</sub> factor per diverse taglie d'impianto .....	20
Tabella 3 Emissioni limite di SO <sub>2</sub> [mg/ Nm <sup>3</sup> ] derivanti da combustibili solidi o liquidi .....	25
Tabella 4 Valori limite di emissione [mg/Nm <sup>3</sup> ] di SO <sub>2</sub> per gli impianti di combustione alimentati a combustibile gassoso .....	25
Tabella 5 Valori limite di emissione di NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] per gli impianti di combustione alimentati con combustibili solidi o liquidi ad eccezione delle turbine a gas e dei motori a gas .....	25
Tabella 6 Valori limite di emissione [mg/Nm <sup>3</sup> ] di NO <sub>x</sub> e CO per gli impianti di combustione a gas .....	26
Tabella 7 capacità del catalizzatore in assenza di CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O.....	47
Tabella 8 Capacità del catalizzatore con l' 8% di CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O.....	47
Tabella 9 principali caratteristiche dell'ammoniaca liquida e gassosa.....	48
Tabella 10 emissioni di NO <sub>x</sub> senza misure di abbattimento installate .....	51
Tabella 11 Efficienze delle tecnologie e delle loro combinazioni .....	51
Tabella 12 risultato del modello per un impianto da 15 MW .....	68
Tabella 15 efficienze delle Best Available Control Tecnich .....	76
Tabella 14 Costi annualizzati per le varie tecnologie .....	77
Tabella 16 Composizione combustibile: media, con percentuale di idrogeno massima e con percentuale di carbonio massima .....	80
Tabella 17 Calcolo velocità gas combusti .....	85
Tabella 18 risultato modello SCR per lo steam superheater .....	88
Tabella 19 composizione dell'olio combustibile .....	89
Tabella 20 emissioni di SO <sub>3</sub> .....	91
Tabella 21 Risultato modello FGR per l'hot oil .....	95
Tabella 22 Risultato modello SCR per l' hot oil .....	96







## **Sommario**

Come risultato di limiti sempre più stringenti sulle emissioni di NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> prodotti dai forni a combustione e da qualsiasi altro processo di combustione, gli operatori del settore petrolifero richiedono sempre di più metodi per l'abbattimento di queste sostanze dai gas di scarico.

Il presente lavoro ricerca le migliori tecniche presenti sul mercato per l'abbattimento di NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, andando a chiedersi quali sono realmente applicabili sui forni di raffineria e a che costi.

## **Parole chiave**

Ossidi di azoto ; ossidi di zolfo ; riduzione selettiva catalitica ; ossido desolforazione ; forni a combustione

## **Abstract**

As a result of increasingly stringent limits on NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> emissions from fired heaters and other combustion devices, operators need more demanding requirements from flue gas cleaning systems.

In order to investigate which system are applicable on fired heaters and their cost, this work research the best available pre and post combustion technics to achieve great reduction of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>.

## **Key words**

Nitrogen oxide, sulphur oxide ; selective catalytic reduction ; oxidedesulfuration ; fired heaters



# INTRODUZIONE

---

Le sempre più stringenti norme in fatto di emissioni e una sensibilità al problema ambientale crescente hanno portato negli ultimi anni ad un continuo sviluppo di nuove tecnologie per abbattere il rilascio in atmosfera di sostanze inquinanti.

Tutti i processi di combustione generano prodotti nocivi per la natura e quindi per l'uomo: micro particelle, agenti cancerogeni, sostanze che avvelenano le acque e la terra sono presenti in diverse quantità.

Pur non essendo possibile eliminare completamente la loro presenza, esistono varie metodologie per diminuire il loro rilascio nell'ambiente.

Il presente lavoro si propone di trovare le soluzioni migliori per diminuire le emissioni al camino di forni a combustione, uno dei principali componenti presenti in raffineria.

Una volta inquadrato il meccanismo di formazione e la tipologia di inquinante presente all'uscita del processo di combustione, si procederà analizzando le tecnologie attualmente presenti sul mercato andando a cercare quali meglio si adattano alla pulizia dei fumi dei forni. Verranno infine valutate due possibili applicazioni a casi reali basate su un'analisi costi-benefici.

In letteratura si trovano varie opzioni sia per il trattamento dei gas combusti, sia per un miglioramento della combustione per prevenire la formazione a monte del processo, tuttavia l'applicazione a forni a combustione è ancora in una fase molto arretrata in quanto i forni, rispetto ad esempio a grosse centrali termoelettriche alimentate a carbone, non generano ingenti quantità di sostanze nocive poiché bruciano principalmente gas naturale o oli leggeri.

Nell'ambito dello stage presso Vergaengineering SpA mi è stata dunque affidata questa ricerca, volta a soddisfare la domanda sempre crescente dei clienti.

L'azienda, fondata nel 1972, si occupa del design, dell'ingegneria e della fabbricazione di forni a combustibile e dei relativi impianti ausiliari per l'industria petrolchimica; il processo può esser sintetizzato come segue.

Dei bruciatori alimentati a olio combustibile, gas di scarto della raffineria oppure gas naturale, generano una fiamma che scalda la camera di combustione, all'interno sono presenti dei tubi in cui scorre il fluido di processo; si può distinguere la zona radiante, in cui lo scambio termico avviene per irraggiamento, e una seconda sezione in cui lo scambio avviene per convezione, detta appunto zona convettiva.

A seconda dell'arrangiamento dei tubi, il forno può svilupparsi in verticale o in orizzontale.

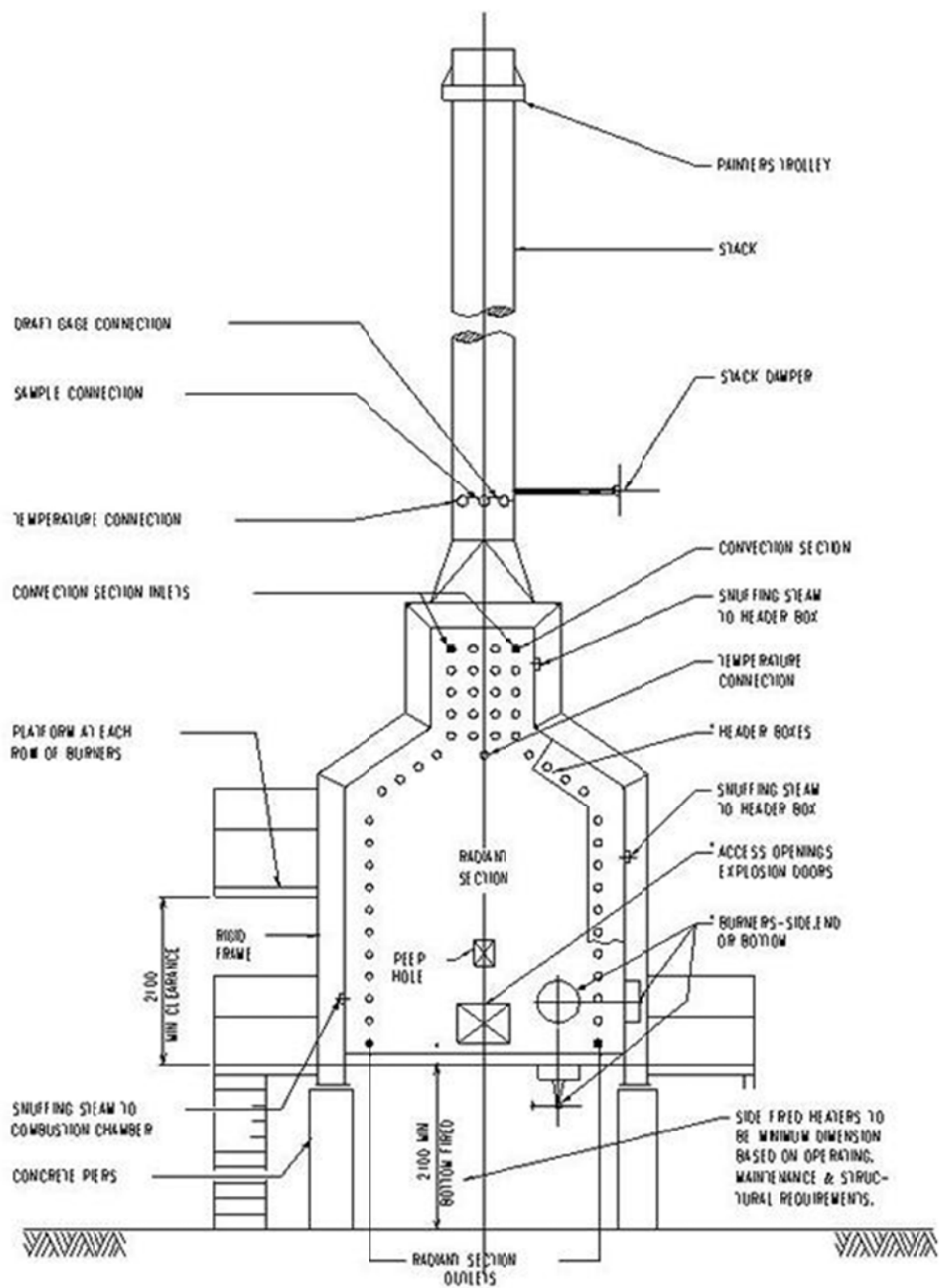


Figura 1 Schema di un box a tubi orizzontali



**Figure 2** Esempio di box a tubi orizzontali e verticale cilindrico

Le pagine che seguiranno sono così suddivise: nel **Capitolo 1** verrà trattato l'inquinamento atmosferico, partendo dalla formazione dei vari composti per arrivare ai loro effetti sull'uomo.

Nel **Capitolo 2** si mettono in rassegna le tecniche in combustione o post combustione per l'abbattimento degli  $\text{NO}_x$ , ugualmente nel **Capitolo 3** per gli  $\text{SO}_x$ .

Il **Capitolo 4** presenta un modello per valutare i costi delle varie tecnologie presentate nei capitoli precedenti; il modello lega i costi di investimento alla potenza dell'impianto.

Nei **Capitolo 5** e **Capitolo 6** si prendono in esame due casi reali: il primo è un forno esistente che necessita di un adattamento per rientrare nella normativa, il secondo un impianto in fase di progettazione che richiede delle emissioni al camino molto basse.

Nelle **conclusioni** si cerca di tracciare delle linee guida generali per la scelta della soluzione migliore in termini economici e ecologici per abbattere le emissioni di un forno a combustione.





# Capitolo 1

## Principali Inquinanti di un forno a combustione

---

In questa sezione, dopo un'introduzione sul concetto di inquinamento atmosferico, vengono presentati i principali inquinanti derivanti da un generico processo di combustione, focalizzando l'attenzione su quelli relativi a questa trattazione. Vengono inoltre presentate le normative vigenti sulle emissioni in atmosfera di sostanze nocive.

### 1.1 L'inquinamento atmosferico

Oggi, in Italia l'art. 2 del D.P.R. n. 203 (24/05/1988) per "*inquinamento atmosferico*" intende: "*ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati*"; si tratta, quindi, di un fattore ben definito dalla legislazione.

Il problema della qualità dell'aria era già presente in tempi non sospetti, fin dai tempi dei romani, passando per il medioevo, si hanno notizie di come le attività domestiche rendessero spesso l'aria pesante soprattutto nei grossi agglomerati urbani.

Le reti fognarie erano insufficienti e in città come Atene e Roma spesso i liquami erano scaricati in strada oppure nei fiumi, con la conseguenza di rendere le acque non più potabili e l'aria irrespirabile.

La situazione subì un drastico peggioramento con l'avvento dell'industria, una città come Londra si trovò ad affrontare delle vere emergenze in quanto andarono a sommarsi le reti fognarie a cielo aperto con le emissioni del carbone provocando degli scenari difficilmente immaginabili.

Oggi come allora ogni attività umana rilascia sostanze chimiche che, prima o poi, confluiscono nella grande discarica che è la biosfera dove subiscono ulteriori trasformazioni. Dalla microscala individuale (piccole attività quotidiane) alla grande

scala (produzione industriale), tutti gli inquinanti contribuiscono a modificare l'ambiente, a condizione che la sostanza sia presente o in concentrazione sufficientemente alta o, se in bassa concentrazione, per un periodo sufficientemente lungo nel tempo.

In figura è rappresentata una distribuzione spazio/tempo delle sostanze inquinanti; la maggior parte di queste si riscontrano nella scala locale mentre le specie moderatamente longeve contribuiscono ad inquinamento atmosferico urbano/regionale.

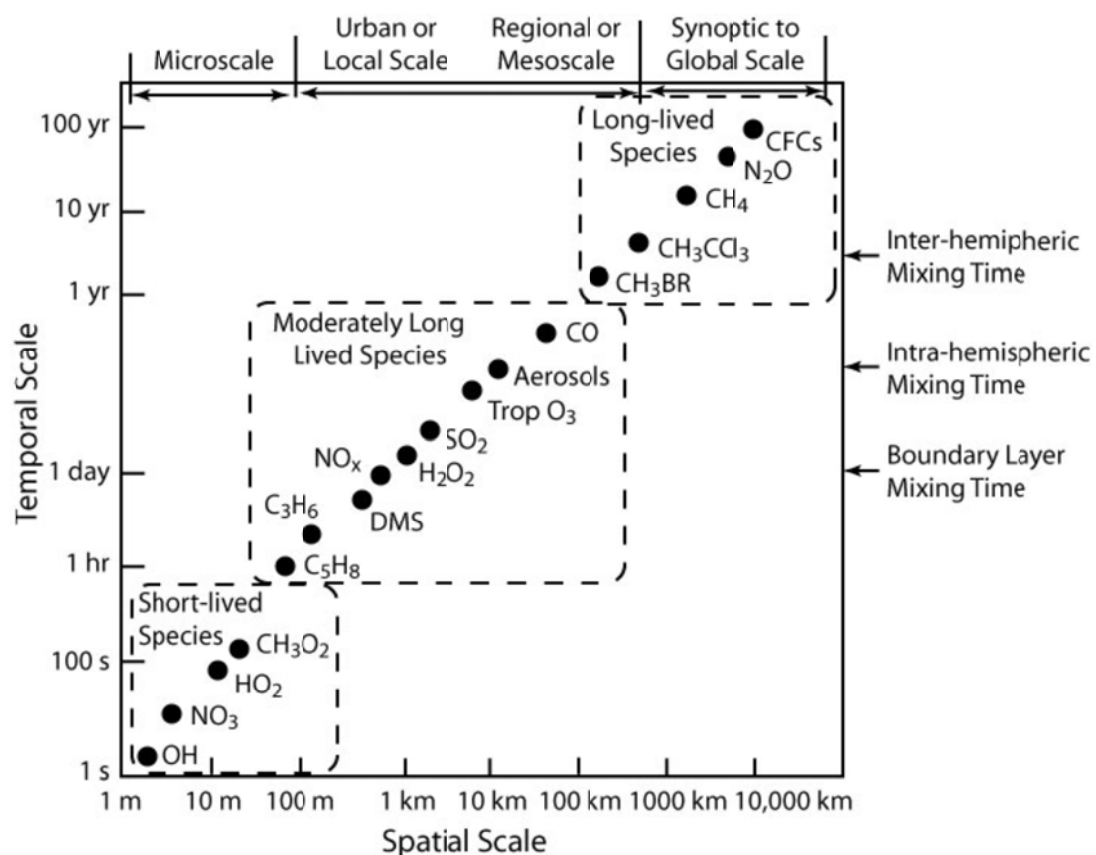


Figura 2 vita media dell'inquinante in una scala spazio/tempo

Questi prodotti delle attività si possono dividere in inquinanti primari e secondari a seconda che subiscano o meno ulteriori trasformazioni una volta immessi nell'atmosfera, come da tabella seguente.

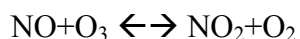
**Tabella 1 Inquinanti primari e secondari**

CLASSE	INQUINANTI PRIMARI	INQUINANTI SECONDARI
Composti contenenti zolfo	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Solfati
Composti contenenti azoto	NO, NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> , Nitrati
Composti organici	Idrocarburi (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	Chetoni, Aldeidi, Acidi
Ossidi di carbonio	CO	-----
Alogeni	HF, HCl, HBr, CFC	-----

## 1.2 Gli ossidi di azoto

La combustione di fuel per il riscaldamento, la produzione di energia e il trasporto rappresentano le principali fonti di ossidi di azoto derivanti da attività antropogeniche.

La maggioranza di ossidi di azoto sono il monossido di azoto(NO), che è il principale prodotto della combustione, e il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) che si forma dall'ossidazione in atmosfera del NO tramite la reazione con l'ozono :



Questi composti si trovano in fase gassosa a temperatura ambiente per cui la principale via di assimilazione per l'uomo è l'inalazione; gli NO<sub>x</sub> vengono trattenuti nei polmoni per tempi prolungati e possono disperdersi nelle urine e nel sangue. Possono essere causa di infezione polmonare, edemi e malattie cardiovascolari. Si riscontrano effetti anche sulla vegetazione che tende ad una crescita più lenta.

La nocività degli NO<sub>x</sub> è inoltre legata al fatto che essi concorrono a dar luogo, in presenza dell'irraggiamento solare, ad una serie di reazioni fotochimiche secondarie che portano alla formazione di vari inquinanti noti comunemente con il nome di "smog fotochimico". Infine, gli NO<sub>x</sub> contribuiscono alla formazione di piogge acide e, favorendo l'accumulo di nitrati al suolo e nelle acque, possono provocare alterazioni degli equilibri ecologici ambientali (eutrofizzazione).

Per quanto riguarda le variabili che influenzano la formazione di NO<sub>x</sub>, si distinguono i parametri di design del forno, cioè quelle scelte prettamente di progettazione quali il tipo di combustibile, il preriscaldamento dell'aria, la temperatura della camera, il tipo di bruciatori e il tipo di tiraggio, e i parametri di processo che

sono invece l'eccesso d'aria, l'assorbimento del calore e la regolazione dei bruciatori.

La tabella seguente presenta dei fattori per stimare le emissioni di NO<sub>x</sub> in base al calore fornito dall'impianto e al tipo di combustibile.

**Tabella 2 NO<sub>x</sub> factor per diverse taglie d'impianto**

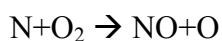
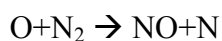
Calore fornito al processo [MW]	Combustibile	NO <sub>x</sub> factor [ng/J]	NO <sub>x</sub> factor [lb/MMBtu]
< 3	Natural gas	41	0.10
3→30	Natural gas	58	0.14
>30	Natural gas	228	0.53
<3	Distillate oil	63	0.15
	Residual oil	162	0.38
3→30	Distillate oil	63	0.15
	Residual oil	162	0.38
>30	Residual oil	197	0,46

Per quanto riguarda la chimica di formazione degli ossidi di azoto, i cammini di reazione sono tre che avvengono in diverse zone e con modalità diverse.

### 1.2.1 Thermal NO<sub>x</sub>

Sono il prodotto principale nel caso di fuel privi di composti azotati e si formano dalla dissociazione e successiva ossidazione dell'azoto contenuto nell'aria (72%) secondo la reazione globale  $\frac{1}{2} N_2 + 1/2 O_2 \rightarrow NO$ .

I due fattori principali che regolano la concentrazione di thermal NO<sub>x</sub> sono i valori massimi di temperatura di fiamma locali (sopra i 1540°C) e il contenuto di ossigeno della miscela di alimentazione; alle alte temperature le molecole di O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> si dissociano in atomi e si associano tra di loro. Il modello di Zeldovich semplificato riassume le reazioni intermedie come segue:



La prima reazione ha un'elevata energia di attivazione, indicando le alte temperature necessarie per la formazione degli NO<sub>x</sub>; l'elevata temperatura permette la dissociazione dell'ossigeno molecolare permettendo alla reazione di

avanzare. Quest'ultima è più lenta della seconda reazione, il processo così come la concentrazione finale di composti azotati, è quindi comandato dalla prima reazione.

Il meccanismo di Zeldovich è anche descritto da un'equazione semplificata che permette di trovare altri parametri che influenzano la concentrazione di  $\text{NO}_x$ :

$$[NO] = k_1 \times e^{\left(\frac{-k_2}{T}\right)} [N_2][O_2]^{\frac{1}{2}} \times t$$

Dove:

[ ] = frazione molare

$k_1, k_2$  = costanti

T = picco di temperatura di fiamma

t = tempo di residenza dei reagenti nel picco di fiamma

Si può quindi concludere che la concentrazione di  $\text{NO}_x$  cresce esponenzialmente con la temperatura di fiamma, è direttamente proporzionale al tempo di residenza e va con la radice della concentrazione di ossigeno.

### **1.2.2 Prompt $\text{NO}_x$**

Si generano nella zona di fiamma per reazione immediata dell'azoto con i radicali degli idrocarburi e sono una percentuale poco rilevante sul totale, a meno dell'assenza degli altri meccanismi di formazione.

La loro formazione non dipende dall'azoto legato presente nel combustibile bensì dalle condizioni della fiamma e dalla concentrazione di ossigeno, aumentare l'eccesso d'aria diminuisce i prompt  $\text{NO}_x$ .

### **1.2.3 Fuel $\text{NO}_x$**

Sono causati dall'azoto presente all'interno del carburante in forma legata che reagisce con l'ossigeno dell'aria comburente. Non sono in alcun modo controllabili durante il processo di combustione. Rappresentano un problema per il carbone e le biomasse che sono caratterizzati da un'elevata concentrazione di azoto (> 1%).

La loro formazione è dipendente dalla temperatura e, in misura minore, dalla stechiometria.

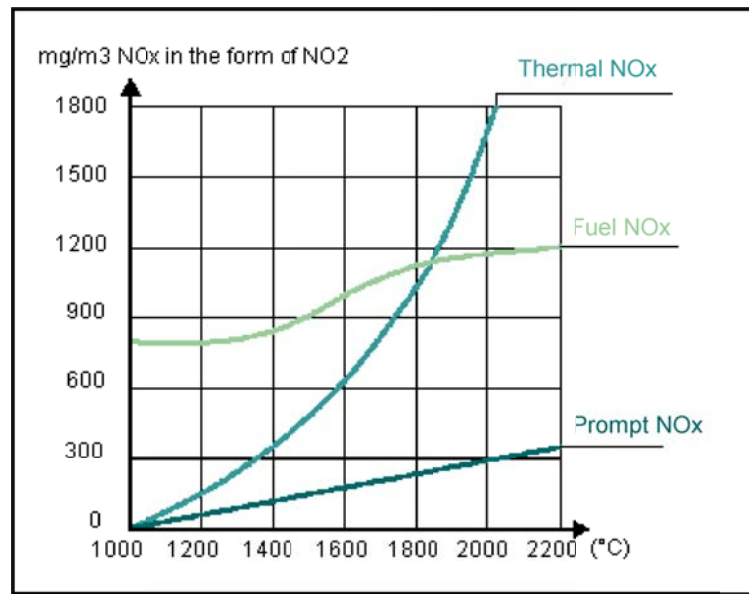


Figura 3 Emissioni dei diversi tipi di NOx in base alla temperatura

### 1.3 Gli ossidi di zolfo

Normalmente gli ossidi di zolfo presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) e l'anidride solforica (SO<sub>3</sub>); questi composti vengono anche indicati con il termine comune SO<sub>x</sub>.

L'anidride solforosa o biossido di zolfo è un gas incolore, irritante, non infiammabile, molto solubile in acqua e dall'odore pungente. Dato che è più pesante dell'aria tende a stratificarsi nelle zone più basse.

Rappresenta l'inquinante atmosferico per eccellenza essendo il più diffuso, uno dei più aggressivi e pericolosi e di gran lunga quello più studiato ed emesso in maggior quantità dalle sorgenti antropogeniche.

Deriva dalla ossidazione dello zolfo nel corso dei processi di combustione delle sostanze che contengono questo elemento sia come impurità (come i combustibili fossili) che come costituente fondamentale.

Dall'ossidazione dell'anidride solforosa si origina l'anidride solforica o triossido di zolfo che reagendo con l'acqua, sia liquida che allo stato di vapore, origina rapidamente l'acido solforico, responsabile in gran parte del fenomeno delle piogge acide infatti esso si lega alle precipitazioni una volta entrato nella stratosfera. Dato che la reazione di ossidazione che conduce alla formazione dell'anidride solforica è molto lenta, e data la reattività di questo composto con l'acqua, in genere la concentrazione del triossido di zolfo varia fra l'1 e il 5% della concentrazione del biossido di zolfo (che viene considerato l'inquinante di riferimento).

Lo zolfo si presenta come impurità all'interno del fuel, in particolare negli oli pesanti e nel carbone, dove può raggiungere anche il 6% in peso; negli ultimi anni l'utilizzo di combustibili sempre migliori, anche grazie a sistemi di desolforazione del combustibile, e l'avvento del metano hanno permesso una drastica riduzione dell'emissione di ossidi d'azoto. Il metano in particolare è stato il principale responsabile della drastica diminuzione del SO<sub>2</sub> nell'ultimo decennio andando a sostituire il kerosene nel riscaldamento domestico.

Il biossido di zolfo è considerato il più pericoloso degli inquinanti atmosferici, a causa dell'ipersensibilità ad esso mostrata da alcune fasce di popolazione, come gli anziani o le persone soggette a malattie croniche dell'apparato respiratorio - cardiovascolare.

L'SO<sub>2</sub> già a basse concentrazioni è una sostanza irritante per gli occhi, per la gola e per il tratto superiore delle vie respiratorie; a concentrazioni elevate può dar luogo a irritazioni delle mucose nasali, bronchiti e malattie polmonari; dall'apparato respiratorio entra quindi nel sangue per venire poi eliminato attraverso l'urina. L'esposizione prolungata a concentrazioni di alcuni mg/m<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub> può comportare incremento di faringiti, irritazione e resistenza al passaggio dell'aria, soprattutto in quelle persone che soffrono di insufficienza respiratoria da asma.

Le tonnellate di ossidi di zolfo emesse in Italia nell'anno 2006 sono pari a 388.000 di cui il 78% da imputare a fonti industriali e centrali termoelettriche.

## 1.4 Altri inquinanti

Oltre ai due già esposti che saranno oggetto della trattazione successiva, la combustione rilascia ulteriori composti nocivi per la salute, anch'essi oggetto di studi per trovare le vie più efficaci di abbattimento.

Tra questi ricordiamo gli idrocarburi incombusti, gli ossidi di carbonio e il particolato.

Il particolato rappresenta una delle principali emissioni del gasolio e del carbone, esso è costituito da particelle fuliginose che si formano a causa della decomposizione di alcuni idrocarburi per le alte temperature; esso si presenta come un insieme di nuclei carboniosi singoli o agglomerati di diversa dimensione, per questo viene classificato in base al raggio delle micro particelle (PM<sub>10</sub>, PM<sub>5</sub>).

Il vapore acqueo attraverso i processi di cambiamento (condensazione ed evaporazione) rilascia grandi quantità di energia che è la sorgente primaria di alcuni processi atmosferici come ad esempio gli uragani. Il vapore acqueo inoltre è un gas serra in grado di trattenere la radiazione infrarossa emessa dalla Terra.

L'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) non è un vero e proprio inquinante in quanto è presente nell'aria indipendentemente dai processi di combustione. Ha due funzioni importanti la prima delle quali è la fotosintesi clorofilliana delle piante che la utilizzano assieme all'acqua per ricavarne energia e ossigeno. La seconda è legata all'effetto serra che rende vivibile il nostro pianeta riflettendo parte dell'irraggiamento solare e trattenendo parte del calore che altrimenti sarebbe ceduto dalla crosta terrestre nel libero spazio. Se così non fosse infatti le temperature durante la notte sarebbero di molti gradi sotto lo zero (anche -20°C) e di giorno sarebbero al contrario molto alte.

Viene comunque normata l'emissione di CO<sub>2</sub> in quanto una sua presenza eccessiva aumenta l'effetto serra, andando ad aumentare quel fenomeno conosciuto come surriscaldamento globale.

## 1.5 La normativa europea

La convinzione che l'ambiente possa assorbire illimitatamente le sostanze chimiche rilasciate dai processi è stata per molti anni la causa principale di sottovalutazione del problema; con la crescente consapevolezza che la realtà è ben differente si è cercato di invertire la tendenza. A partire dagli anni settanta paesi come Germania, Giappone, Usa cominciarono a emanare leggi per la salvaguardia dell'ambiente, contemporaneamente cominciarono a svilupparsi i primi organi preposti allo studio degli inquinanti, alla valutazione della qualità dell'aria e alla conseguente individuazione di standard in fatto di emissioni.

In Italia la legge 615 del 1966 è rimasta per anni l'unica regolamentazione presente, successivamente nel 1988 tramite il decreto del presidente della repubblica (DPR) del 24 maggio ci si è allineati alla direttiva CEE che imponeva la riduzione del 30% degli inquinanti entro il 1998, rispetto a quelle del 1980.

Negli anni successivi l'impegno è stato sempre maggiore, fino ad arrivare all'attuale norma vigente cioè la direttiva 2010/75/UE del parlamento europeo e del consiglio del 24 novembre 2010 relativa alle emissioni industriali .

La normativa elenca le sostanze ritenute inquinanti, che per quanto riguarda l'aria sono :

- Ossidi di zolfo e altri suoi composti
- Ossidi di azoto e altri suoi composti
- Monossido di carbonio
- Composti organici volatili
- Metalli e relativi composti
- Polveri
- Amianto
- Cloro e suoi composti
- Fluoro e suoi composti



-Arsenico

-Cianuri

-tutte le sostanze o miscele con comprovate proprietà cancerogene, mutogene o tali da poter influire sulla riproduzione se immessi nell'atmosfera.

Riportiamo di seguito i limiti utilizzati vigenti attualmente nella comunità europea.

**Tabella 3 Emissioni limite di SO<sub>2</sub> [mg/ Nm<sup>3</sup>] derivanti da combustibili solidi o liquidi**

Potenza termica nominale totale (MWth)	Carbone e lignite e altri combustibili solidi	Biomassa	Torba	Combustibili liquidi
50-100	400	200	300	350
100-300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

**Tabella 4 Valori limite di emissione [mg/Nm<sup>3</sup>] di SO<sub>2</sub> per gli impianti di combustione alimentati a combustibile gassoso**

In generale	35
Gas liquido	5
Gas a basso potere calorifico originati da forni a coke	400
Gas a basso potere calorifico originati da altiforni	200

**Tabella 5 Valori limite di emissione di NO<sub>x</sub> [mg/Nm<sup>3</sup>] per gli impianti di combustione alimentati con combustibili solidi o liquidi ad eccezione delle turbine a gas e dei motori a gas**

Potenza termica nominale totale (MWth)	Carbone e lignite e altri combustibili solidi	Biomassa e torba	Combustibili liquidi
50-100	300	300	450
100-300	200	250	200 (1)
> 300	200	200	150 (1)

**Tabella 6 Valori limite di emissione [mg/Nm<sup>3</sup>] di NO<sub>x</sub> e CO per gli impianti di combustione a gas**

	NO <sub>x</sub>	CO
Impianti di combustione alimentate con gas naturale, ad eccezione delle turbine a gas e dei motori a gas	100	100
Impianti di combustione alimentati con gas di altoforno, gas da forno a coke o gas a basso potere calorifico originati dalla gassificazione dei residui delle raffinerie, ad eccezione delle turbine a gas e dei motori a gas	200	—
Impianti di combustione alimentati con gas, ad eccezione delle turbine a gas e dei motori a gas	200	—
Turbine a gas (comprese le CCGT) che utilizzano il gas naturale come combustibile	50	100
Turbine a gas (comprese le CCGT) che utilizzano altri gas come combustibile	120	—
Motori a gas	100	100

Tutti gli stati membri della UE hanno poi sviluppato ulteriori legislazioni in materia, lasciando anche alle amministrazioni locali libertà di modificare questi limiti; in molte zone quindi si possono trovare limiti ancora più stringenti.

## 1.6 Lo standard API

Il American Petroleum Institute (API) dal 1924 si occupa degli standard per quanto riguarda tutte le attività legate al petrolio. Per la parte del post-trattamento dei gas di questo lavoro è stato utilizzato l' API 536 "post-combustion NO<sub>x</sub> control for fired equipment in general refinery services".

Gli standard API contrngono le linee che definiscono i requisiti per la realizzazione di un sistema di gestione della qualità, al fine di condurre i processi

aziendali, migliorare l'efficacia e l'efficienza nella realizzazione del prodotto e nell'erogazione del servizio, ottenere ed incrementare la soddisfazione del cliente.



# Capitolo 2

## Tecnologie per la rimozione di NO<sub>x</sub>

Gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) che si formano durante la combustione dei combustibili fossili sono principalmente NO, NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O; il NO contribuisce per oltre il 90% al totale degli NO<sub>x</sub> in molti tipi di sistemi di combustione.

In questo capitolo vengono analizzate le tecnologie attualmente disponibili per pulire i fumi dagli ossidi di azoto (tecniche secondarie), senza tralasciare le tecniche che lavorano sulla combustione per eliminare il problema all'origine (tecniche primarie). Non tutti questi accorgimenti risulteranno applicabili ai forni a combustione.

### 2.1 Misure primarie

Variando la modalità di combustione si può andare a diminuire la produzione di NO<sub>x</sub> direttamente in camera, andando così a migliorare i fumi senza aver installato nessun impianto di post-trattamento.

La combustione modificata può essere realizzata con diversi accorgimenti, come riassunto in figura, in modo da andare a modificare i parametri che più influenzano la formazione di NO<sub>x</sub> e cioè la temperatura di fiamma e la quantità di ossigeno.

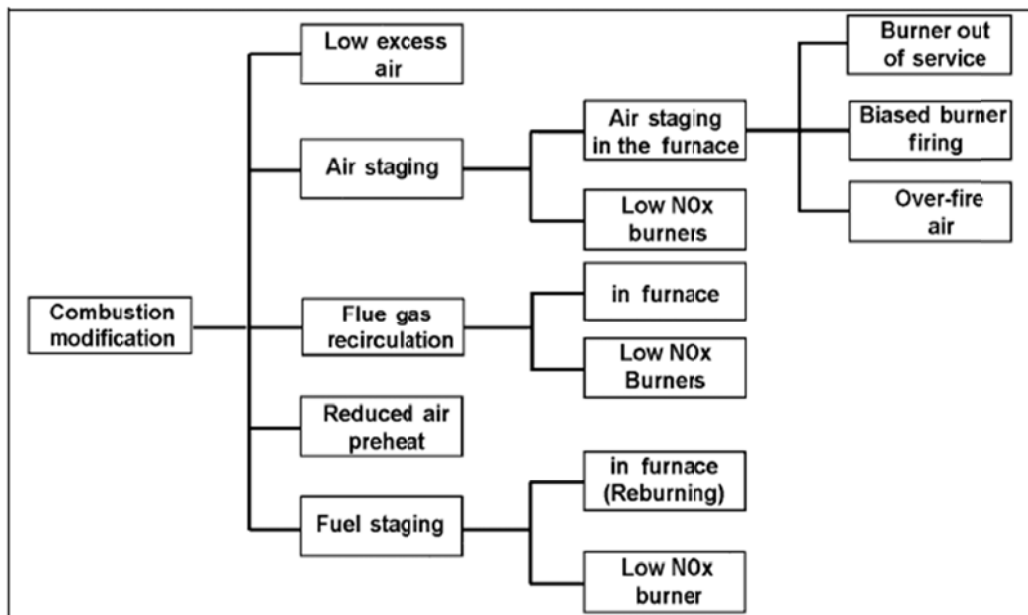


Figura 4 misure primarie per la riduzione di NO<sub>x</sub>



**Figura 5 camera di combustione prima e dopo l'applicazione di misure primarie**

### ***2.1.1 Riduzione dell'eccesso d'aria***

Diminuendo la quantità di ossigeno presente nella zona di fiamma si riduce la conversione dell'azoto a  $\text{NO}_x$ , sia quelli thermal che quelli fuel ; questo poiché si crea un ambiente riducente che inibisce la loro formazione.

Si ottengono benefici anche in termini di efficienza e di consumi in quanto non devo scaldare inutilmente dell'aria in più e i gas combustibili risultano essere a minor temperatura.

Particolare attenzione è da porre nel non eccedere con questa misura onde evitare una incompleta combustione che porterebbe ad un'elevata concentrazione di idrocarburi incombusti (UHC) al camino.

Un altro aspetto negativo è la possibile diminuzione del rendimento del processo poiché si potrebbero avere delle temperature massime minori.

Tipicamente i forni a combustibile lavorano con un eccesso d'aria che varia tra il 15% e il 30%, con una conseguente presenza di ossigeno pari al 3% - 5,5% .

Un eccesso di ossigeno pari al 2%-4% è il miglior compromesso tra buona combustione, abbattimento dei  $\text{NO}_x$  e riduzione dei CO.

Il minor eccesso d'aria mantenibile dipende da vari fattori tra i quali si ricordano il tipo di combustibile, la tipologia di bruciatore utilizzato, la percentuale di aria preriscaldata e il tipo di tiraggio; quest'ultimo se forzato permette un miglior miscelamento aria-combustibile con una combustione più vicina alla completezza, di conseguenza l'eccesso d'aria può esser diminuito ulteriormente.

### ***2.1.2 Air-staging and fuel-staging***

L'air staging si basa sulla suddivisione della combustione in due zone distinte, una primaria con meno ossigeno e una secondaria più ricca di ossigeno.

Nella prima zona si avrà quindi un rapporto molto vicino allo stechiometrico in modo da permettere tutta l'ossidazione del combustibile senza formare  $\text{NO}_x$ , avendo anche un beneficio derivante dal fatto che la temperatura di fiamma risulta minore. La restante parte di aria, pari al 10% - 30%, viene immessa appena sopra, andando a completare la combustione con una fiamma a volume maggiore anch'essa a temperatura inferiore e che quindi limita la produzione di thermal  $\text{NO}_x$ .

Recentemente si è cercato di creare una terza zona, iniettando l'aria intorno alla zona secondaria, in cui la combustione giunge a termine più per diffusione che per miscelamento turbolento.

Per effettuare l'air staging la pratica utilizzata fino a poco tempo fa era l'introduzione di lance a diverse altezze, questa soluzione presenta alcuni limiti, primo fra tutti è che all'aumentare dello staging la qualità della fiamma diminuisce causando disuniformità nel flusso di calore, fenomeno non tollerabile nei forni di vuoto e nei reforming-heaters che presentano il fluido di processo in diverse fasi e necessitano quindi di un flusso di calore costante. Oltre a questo c'è un problema prettamente di costi: le lance vanno sostituite spesso a causa dell'ambiente particolarmente aggressivo.

Le nuove tecnologie per ottenere l'air staging consistono nell'utilizzo di bruciatori particolari, detti ultra low  $\text{NO}_x$  burner (ULNB), che, grazie al flusso di fuel e aria che esce ad alta velocità, creano una depressione che richiama i gas combusti verso il pavimento, questi vengono aspirati assieme alla carica fresca; si raggiungono livelli di abbattimento nell'ordine del 25% con un ricircolo del 20 %.

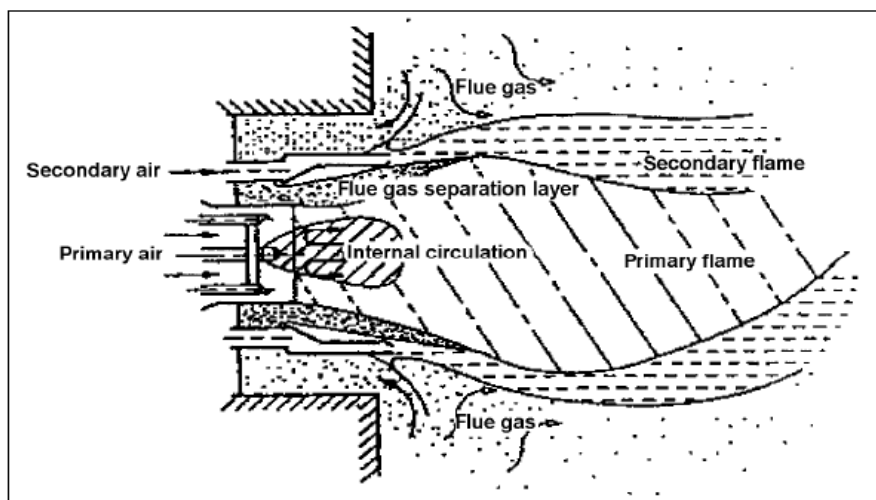


Figura 6 ultra low nox burner

Un altro modo per ottenere una combustione differenziata è la biased burner firing che semplicemente consiste nel far lavorare alcuni bruciatori in eccesso d'ossigeno e altri in difetto, anch'essa è una tecnica semplice che però non permette grossi miglioramenti nel combattere la formazione di  $\text{NO}_x$ .

Quando il forno non sta funzionando a pieno carico si utilizza il BOOS (burner out of service) che consiste nel far funzionare alcuni bruciatori in eccesso di fuel, mentre si spengono gli altri facendogli immettere in camera solo ossigeno.

L'ultimo metodo utilizzato è l'over fair air in cui appositi condotti portano aria in eccesso nella zona sovrastante i bruciatori che, lavorando senza eccesso d'aria, hanno una temperatura fiamma minore portando ai benefici del caso.

Lo stesso concetto è utilizzato nel fuel-staging, detto anche reburning, semplicemente in questo caso è il fuel che viene iniettato in diverse zone: la primaria (80% del fuel) e la reburning, con una seguente zona di over fair air. Così facendo si crea una gran quantità di  $\text{NO}_x$  nella zona primaria, con l'obiettivo però di far tornare gli ossidi di azoto ad azoto puro durante la fase di reburning. Con questa metodologia si può arrivare ad abbattere le emissioni fino al 60%, non è però utilizzabile sui forni verticali a causa della presenza dei tubi che circondano la fiamma.

### 2.1.3 Ricircolo gas combusti

Al posto dell'immissione di aria aspirata dall'esterno, per ossigenare la miscela in camera di combustione è possibile operare un ricircolo dei fumi provenienti dalla zona di scambio termico nel forno stesso. Tali fumi, infatti, contengono ancora una significativa frazione di ossigeno (non inferiore, per legge, al 6% in volume) che



può essere utilizzata in luogo dell'aria in modo da ridurre contemporaneamente sia i volumi di O<sub>2</sub> addotti (poiché nell'aria esso è presente al 21%), sia N<sub>2</sub> inerte, che altrimenti sarebbe immesso in gran quantità, in qualità di componente principale dell'aria atmosferica (circa il 78%).

L'obiettivo di abbassare la temperatura di fiamma e diminuire la presenza di ossigeno si può ottenere attraverso il ricircolo di parte (20% -35%) dei gas combusti, internamente attraverso l'uso degli ULNB come spiegato nel paragrafo precedente (Par. 2.1.2) , oppure esternamente.

Il ricircolo esterno consiste nello spillare una parte dei fumi in uscita dalla zona convettiva e premiscelarli all'aria comburente. Questo metodo comporta l'aggiunta di un condotto e di un ventilatore per aspirare i gas, permette però di diminuire le dimensioni di un eventuale pre-riscaldatore d'aria compensando la spesa del ventilatore.

In assenza del pre-riscaldatore bisogna porre particolare attenzione alla temperatura dei gas per evitare un'autocombustione durante il miscelamento con il fuel.

Questa tecnica viene utilizzata esclusivamente su forni a tiraggio meccanico per applicazioni ad alta temperatura.

#### ***2.1.4 Diminuzione della temperatura dell'aria di pre-riscaldamento***

Il pre-riscaldamento dell'aria di combustione è un accorgimento usato spesso nei forni a tiraggio forzato per aumentare l'efficienza termica che può arrivare fino al 92%. Purtroppo questo aumento di efficienza va di pari passo con l'aumento dei thermal NO<sub>x</sub>.

A scapito dell'efficienza si può dunque pensare di diminuire la temperatura dell'aria in ingresso in modo da far scendere anche la temperatura di fiamma; ci sono due problemi principali nell'applicarlo.

In primo luogo spesso è necessario avere una carica di aria ad alta temperatura per avere una combustione ottimale, inoltre se l'aria è invece a bassa temperatura si ha un consumo maggiore di carburante con la conseguenza di diminuire ulteriormente l'efficienza.

#### ***2.1.5 Bruciatori Ultra-low NO<sub>x</sub>***

Sono bruciatori di ultima generazione che incorporano al loro interno varie tecniche tra cui l'auto ricircolo dei gas combusti, l'iniezione di vapore o la loro

combinazione. Tutti i design sfruttano l'effetto venturi creato dagli ugelli primari o secondari.

Grazie alla forte riduzione della concentrazione di  $O_2$  rappresentano una realtà nell'abbattimento degli  $NO_x$ , in particolar modo se abbinati ad una combustione "staged-air" e con ricircolo interno dei gas combusti possono raggiungere percentuali di abbattimento anche del 85%

Per forni alimentati a gas naturale i costruttori di questo genere di bruciatori garantiscono emissioni di  $NO_x$  inferiori ai 50 ppm.

Gli aspetti negativi sono prettamente legati al costo elevato e alla progettazione: risultano più grossi e ingombranti.

### **2.1.6 Bruciatori radianti**

Sono particolari bruciatori senza fiamma libera, la combustione avviene all'interno del tubo e il calore è fornito per irraggiamento. I bruciatori a tubi radianti sono dotati di un condotto nel quale circolano anche i fumi della combustione e trovano impiego in tutte le apparecchiature e processi in cui non deve esserci contatto tra i fumi e il materiale da scaldare, generando lo scambio termico esclusivamente per irraggiamento. I tubi radianti sono generalmente realizzati in acciaio inox e constano di differenti forme, tra le più comuni troviamo a "I" o a "U" all'interno del quale tubo scorrono i fumi di combustione elevando la sua temperatura e permettendo lo scambio del calore con il bruciatore.

La loro peculiarità è di generare uno scambio termico costante, a differenza di una fiamma libera, e di permettere un risparmio di fuel rilevante con soglie di emissioni paragonabile a quelle dei bruciatori Ultra Low- $NO_x$ .

Non trovano però attualmente applicazione nei forni a combustibile.

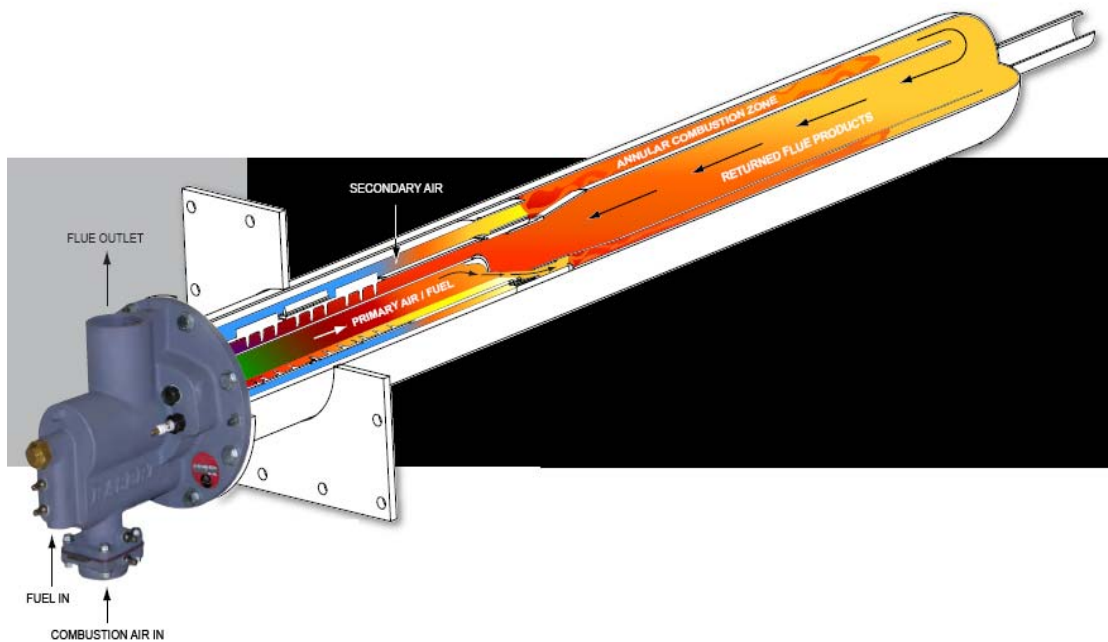


Figura 7 Bruciatore radiante

## 2.2 Misure secondarie

L'adozione delle misure preventive appena descritte e del controllo dei parametri di combustione, sebbene contribuisca in maniera decisa alla diminuzione degli  $\text{NO}_x$  prodotti, difficilmente assicura sempre il raggiungimento delle concentrazioni in uscita prefissate.

La limitata efficienza di rimozione di tali azioni impone la necessaria predisposizione di un impianto opportuno per il trattamento dei fumi che prende il nome generico di sistema di abbattimento degli ossidi di azoto.

Tali sistemi, posti a valle della zona di combustione, possono essere predisposti all'abbattimento dei soli  $\text{NO}_x$ , o alla rimozione congiunta degli ossidi di azoto e di zolfo ( $\text{SO}_x$ ). I sistemi di abbattimento degli  $\text{NO}_x$  possono essere realizzati tanto in configurazioni a umido, quanto in configurazioni a secco. I primi consistono, essenzialmente, in un processo di assorbimento chimico degli ossidi di azoto in una corrente di liquido, la quale viene successivamente allontanata dal flusso gassoso. Tale processo è ostacolato dalla natura relativamente inerte e insolubile dell' $\text{NO}$ , che, come si è visto, rappresenta il principale prodotto (oltre il 90% in peso) della reazione di combustione, per cui necessita di un trattamento preliminare in cui il monossido d'azoto viene ossidato in fase gassosa nella forma più solubile di biossido. In analogia a quanto avviene naturalmente in atmosfera, tale ossidazione è ottenuta tramite reazione con ozono e le sue specie radicali, o con aggiunta di un potente ossidante come lo ione ipoclorito ( $\text{ClO}_2^-$ ), derivante

dalla dissociazione rapida dell'acido ipocloroso HClO. In alternativa, il processo di ossidazione può essere condotto in fase liquida mediante l'aggiunta di reagenti quali permanganato di potassio (KMnO<sub>4</sub>) o ipoclorito di sodio (NaClO). Il biossido di azoto così formato solubilizza velocemente nella corrente di liquido, e viene da questa asportato in forma di nitriti e nitrati. Le difficoltà poste dai sistemi ad umido, rappresentate dalla necessità di pretrattamento della corrente gassosa, dall'onerosa aggiunta di agenti reattivi e dalla problematica gestione delle acque reflue ricche di azoto, limitano notevolmente l'applicazione di tale tecnologia. Allo stato attuale, dunque, la configurazione di gran lunga maggiormente utilizzata è rappresentata dai sistemi a secco, i quali operano la riduzione chimica degli ossidi in azoto inerte a mezzo dell'iniezione di un opportuno reagente. Tali sistemi, che consentono una significativa riduzione delle concentrazioni di NO<sub>x</sub> in uscita all'impianto, possono essere realizzati secondo processi che lavorano in condizioni catalitiche (SCR) o non-catalitiche (SNCR). Tanto i processi catalitici quanto quelli non-catalitici operano secondo principi e dinamiche di reazione simili, e si differenziano esclusivamente per la presenza, nei primi, di un elemento catalizzatore che accelera il processo. Nei paragrafi che seguono verrà esposta la teoria di riduzione selettiva degli ossidi di azoto e le caratteristiche dei due sistemi di abbattimento nonché una terza possibilità data dai catalizzatori ad assorbimento e riduzione.

### **2.2.1 SNCR**

La Selective non catalytic reduction (SNCR) è una tecnica di riduzione degli NO<sub>x</sub> che prevede l'iniezione di un reagente all'interno della camera di combustione in modo da farlo reagire con i fumi. Apposite lance, collegate al sistema di stoccaggio del reagente, introducono il liquido polverizzato ad una certa distanza dalla fiamma.

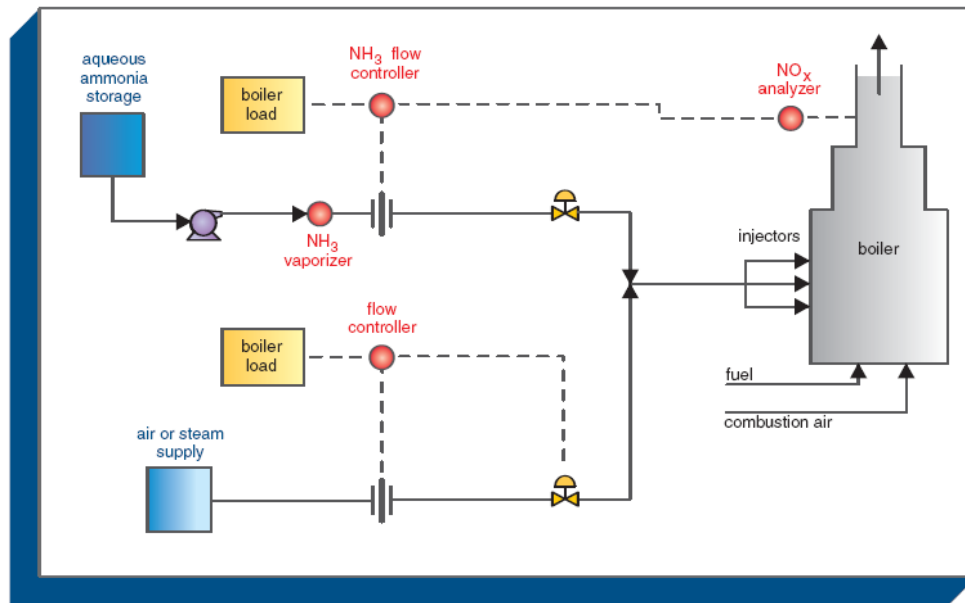
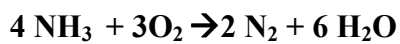
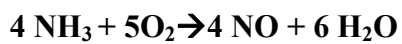
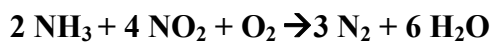
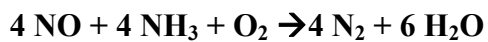


Figura 8 Schema impianto SNCR

Il reagente può essere di tre tipi:

- ammoniaca liquida in soluzione al 10%-30%
- ammoniaca vaporizzata
- urea

Per i primi due casi le reazioni che avvengono sono le seguenti:



La prima e la seconda Sono limitate nel loro sviluppo dalla temperatura:

per  $T^\circ > 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  assumono un aspetto rilevante le ultime due con calo dell'efficienza di abbattimento in quanto produco  $\text{NO}_x$  invece di ridurli;

per  $T^\circ < 870^\circ\text{C}$  la prima reazione non avviene e l'ammoniaca segue i fumi senza reagire, andando a causare il fenomeno dell'ammonia slip oppure andando a formare solfato e cloruro d'ammonio se reagisce con i gas acidi delle emissioni.

nel caso si utilizzi l'urea invece le reazioni sono le seguenti:

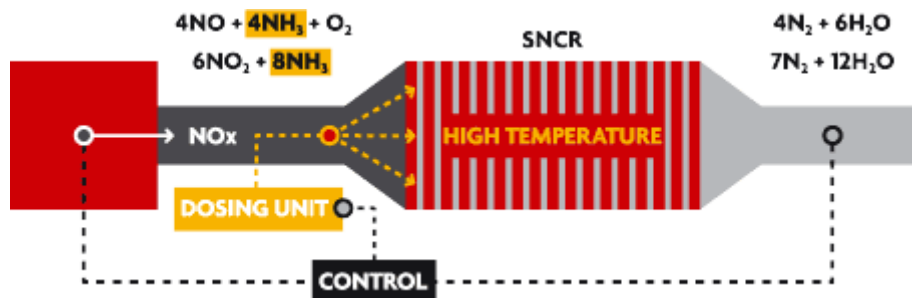
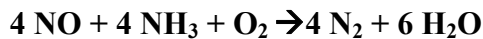
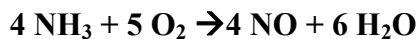
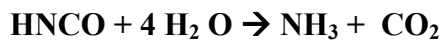


Figura 9 Reazioni all'interno dell SNCR

Il processo SNCR avviene senza l'ausilio di un catalizzatore, questo poiché introduco l'ammoniaca dentro i gas che sono ancora a temperatura elevata. La temperatura ottimale perché la reazione proceda è di  $1000^\circ\text{C}$  se sto utilizzando urea,  $870^\circ\text{C}$  per l'ammoniaca. Alla luce delle reazioni scritte prima il range operativo risulta  $870^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ , questi due valori limite sono appunto dettati dalla chimica dell'ammoniaca che come detto sotto gli  $870^\circ\text{C}$  ha una velocità di reazione troppo bassa e verrebbe rilasciata nell'atmosfera, mentre a temperature elevate si ossida e forma  $\text{NO}_x$ . Il limite inferiore di  $870^\circ\text{C}$  può essere ulteriormente abbassato fino a circa  $700^\circ\text{C}$  con l'introduzione di idrogeno assieme al reagente. Condizione affinché il processo funzioni correttamente è la presenza di un minimo di 100 ppmv di  $\text{NO}_x$ .

Questo fenomeno fa intuire che in fase di transitorio potremmo non raggiungere la temperatura di funzionamento, si provvede dunque sempre all'installazione di un condotto di by-pass.

Un altro fattore che influenza la capacità di abbattimento è la miscelazione; ammoniaca e fumi devono essere quanto più possibile omogenei e questo si può ottenere con una buona polverizzazione dell'ammoniaca, con gocce né troppo grandi, per non contrastare l'evaporazione, né troppo piccole altrimenti

evaporerebbero troppo presto. Per permettere a reagente e gas esausti di reagire tra di loro bisogna anche avere un tempo minimo di permanenza che, a seconda della temperatura, va dall' 1 secondo ai 3 secondi.

Il sistema di controllo dovrà dosare esattamente l'ammoniaca in modo da mantenere il rapporto molare  $\text{NO}_x$ -ammoniaca nell'intorno dell'ottimo che è circa 1.1 se utilizzo ammoniaca, 0.6 se utilizzo urea (l'urea ha due radicali ammoniaci liberi in più).

Nella figura seguente è illustrata l'efficienza di abbattimento al variare della temperatura e l'emissione in atmosfera di ammoniaca non reagita.

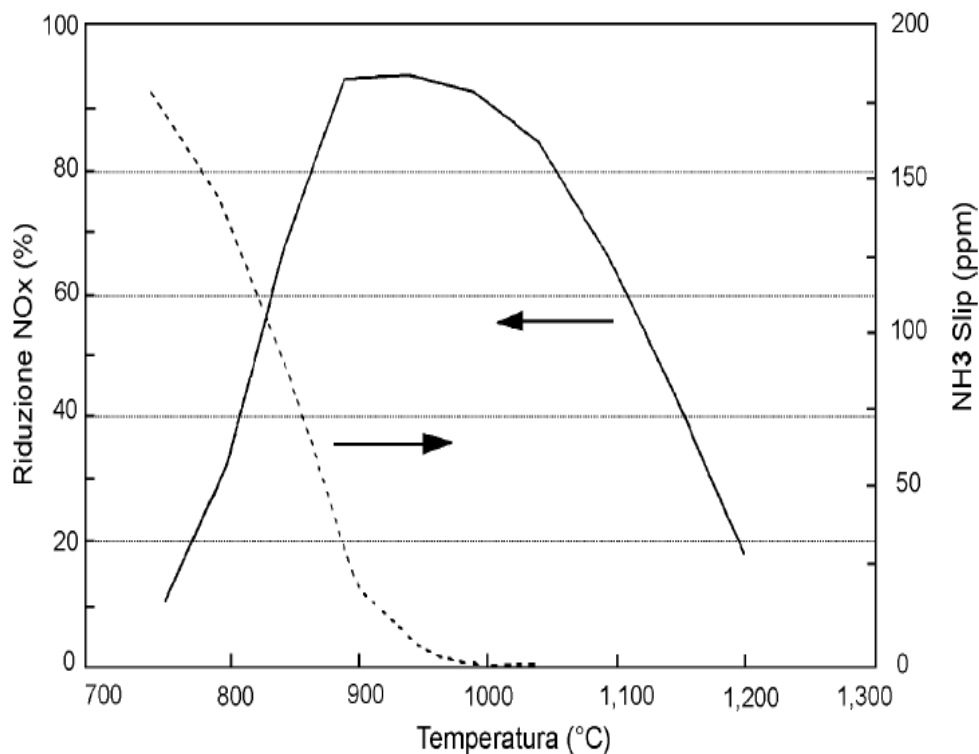


Figura 10 efficienza di abbattimento dei sistemi SNCR

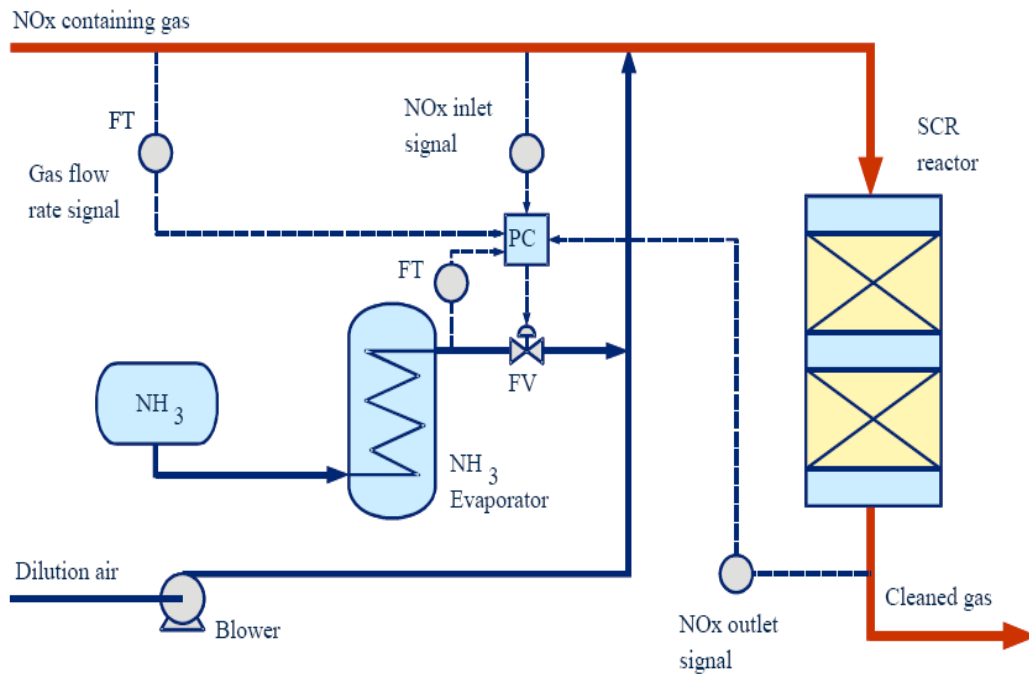
### 2.2.2 SCR

Il sistema Selective Catalytic Reduction ha due differenze sostanziali rispetto al precedente : per prima cosa il reagente viene iniettato fuori dalla camera di combustione in corrispondenza dell'uscita dalla zona convettiva dove i fumi sono ad una temperatura inferiore in quanto hanno già ceduto tutto il loro calore al fluido di processo, in secondo luogo la reazione avviene grazie ad un catalizzatore.



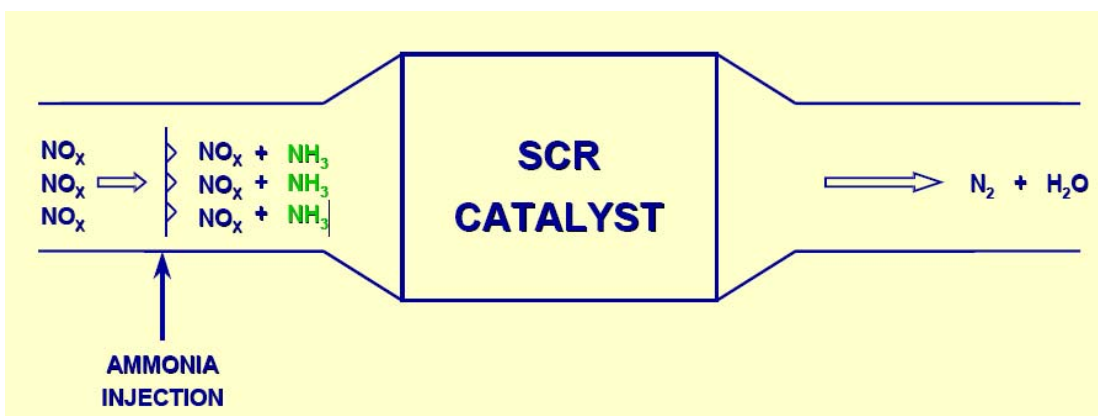
**Figura 11 Sistema SCR applicato a un forno pre-esistente**





**Figura 12** schema di funzionamento di un impianto SCR con annesso sistema di distribuzione dell'ammoniaca

Le temperature di reazione al catalizzatore sono comprese tra i 150°C e i 300°C per applicazioni low – temperature, alternativamente si può usare un catalizzatore high – temperature che opera fino a 580°C; in alcune applicazioni i fumi vengono preriscaldati per poter utilizzare quest'ultimo tipo di catalizzatore.



**Figura 13** Schema reattore catalitico

Le reazioni che avvengono all'interno del reattore sono le seguenti:



L'ammoniaca è stoccata a 20°C e 10<sup>6</sup> Pa e prima viene evaporata, poi miscelata con dell'aria calda compressa e infine iniettata nei fumi tramite degli ugelli. L'installazione di un mixer statico all'interno del condotto posto a valle della griglia di iniezione permette una buona omogeneizzazione della corrente prima dell'ingresso nel catalizzatore.

Quando al camino è presente dell'ammoniaca si dice che è avvenuto il fenomeno dell'ammonia slip che può portare a diversi problemi tra cui il formarsi di solfato d'ammonio che si deposita sui componenti a valle rendendo necessaria la presenza di sootblowers (soffiatori).

Per prolungare la vita utile del catalizzatore bisogna porre attenzione ai fattori che ne causano la deattivazione; in primo luogo il thermal stress dovuto a repentini riscaldamenti e raffreddamenti può seriamente danneggiarlo. Inoltre la presenza di sostanze aggressive quali sodio e potassio portano all'avvelenamento in quanto vengono assorbite rendendolo inattivo. Come ultima cosa l'accumulo di polvere, fuliggine, incombusti o simili può ostruire i pori di passaggio, rendendo necessaria una rigenerazione a caldo, in cui i fumi vengono immessi nel catalizzatore a circa il doppio della temperatura normale, oppure una rigenerazione in vasca con l'ausilio di saponi speciali.

L'efficienza di abbattimento è legata al volume del catalizzatore nonché al rapporto molare tra NOx e ammoniaca come illustrato, rispettivamente, nelle due figure seguenti.

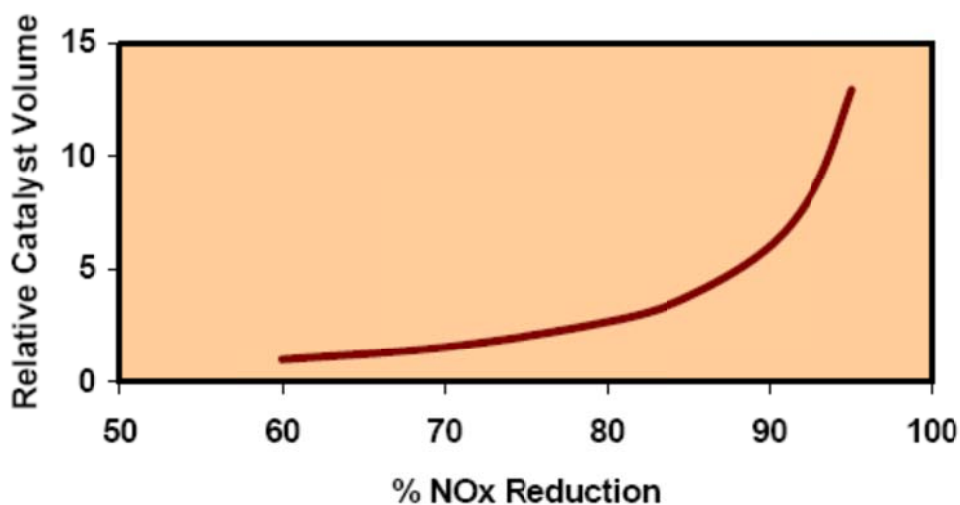


Figura 14 Riduzione NOx in base al volume del catalizzatore

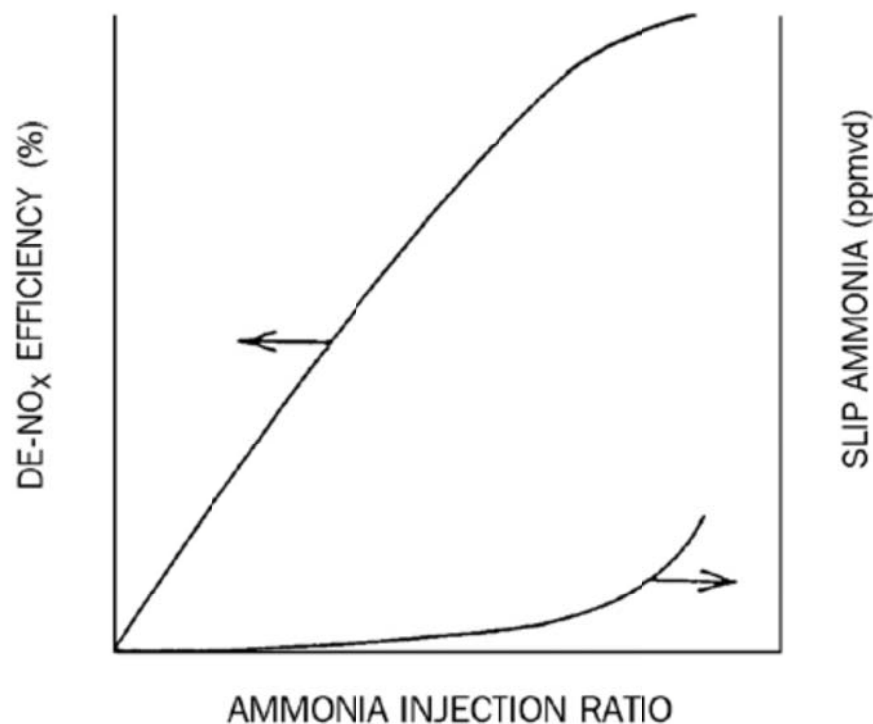


Figura 15 efficienza di abbattimento e ammonia slip in funzione del rapporto molare ammoniacca-NO<sub>x</sub>

Il catalizzatore rappresenta il cuore del processo, nonché la voce di costo principale del sistema; ne esistono di vari e vengono classificati in base alla forma e ai materiali utilizzati.

Come forme geometriche ricordiamo:

-a nido d'ape (honeycomb)

È la struttura con il maggior rapporto area/volume, permette quindi una riduzione degli ingombri notevole, non presenta grosse perdite di carico e ha una buona resistenza all'erosione quindi una vita utile maggiore rispetto agli altri tipi.

Si distingue anche per un'ottima stabilità termica che si traduce in un minor tempo di start-up/turn-down.

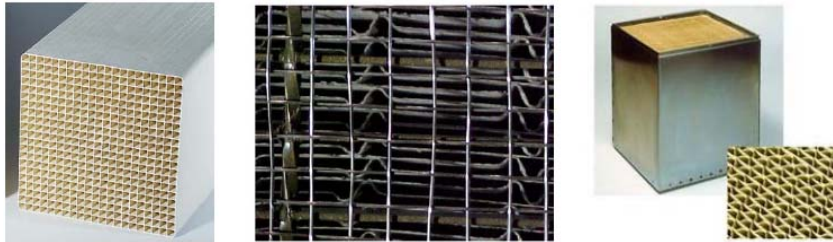
Sono quelli più impiegati in questo tipo di applicazioni.

-a piastre

Sono caratterizzati da bassissime perdite di carico, il che li rende appetibili per installazione su forni a tiraggio naturale, sono poco sensibili al tappamento (plugging) e allo sporcamento (fouling). Per contro sono ingombranti e hanno un costo elevato.

-corrugati

Hanno caratteristiche intermedie ma non vengono quasi mai utilizzati.



**Figura 16** Forme più comuni di catalizzatori: honeycomb, plate, corrugate

-pellets

Sono un brevetto Shell e permettono di operare a temperature che possono arrivare fino a 150°C, sono quindi indicati per applicazioni low-temperature tail end. rappresentano l'ultima tecnologia nata nel campo dei catalizzatori; si distinguono per l'ottimo rapporto area/volume ma anche per un costo maggiore rispetto alle altre tipologie.



**Figura 17** Catalizzatore a pellets della Shell

Per quanto riguarda i materiali invece:

-Ossidi di metalli pesanti

Il materiale base è il  $\text{TiO}_2$  mentre l'attività catalitica è determinata da particelle di Vanadio, Molibdeno o Tungsteno. Presentano un basso costo e un'applicabilità ottimale nei range di temperatura più comuni (150°C-450°C). Hanno un'elevata tendenza a rimuovere gli  $\text{NO}_x$  però sono anche inclini all'ossidazione di  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_3$

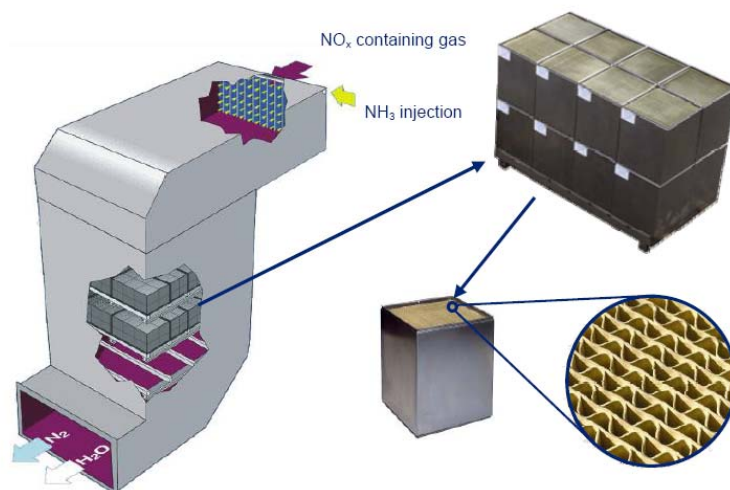
### -Zeolitici

Sono materiali cristallini,allumino silicati altamente porosi utilizzabili tra i 357°C e i 580°C, hanno la peculiarità di rispondere prontamente a veloci variazioni di temperatura. Vengono utilizzati nei processi high- temperature.

### -ferro-rame

Sotto forma di ossidi. Hanno caratteristiche simili a quelli al vanadio, vanno però bene solo se le concentrazioni di biossido di azoto sono il 20%-50% sul totale degli NO<sub>x</sub>.

I catalizzatori sono raggruppati in vari layer e vengono poi inseriti all'interno di un reattore, come mostrato nello schema sottostante.



**Figura 18 Reattore catalitico di un impianto SCR**

L'impianto SCR rappresenta la Best Available Control Technology (BACT) in quanto riesce ad avere un'efficienza che può superare il 95%, è utilizzabile con qualsiasi tipo di combustibile e non porta al formarsi di nessun tipo di prodotto che non sia azoto molecolare.

Per contro rappresenta una tecnologia costosa, sia in termini di investimento iniziale che di mantenimento in operatività. Il catalizzatore è la voce di costo di investimento maggiore, questo è vero anche durante la vita dell'impianto poiché ogni 3-6 anni va sostituito.

### **2.2.3 Catalizzatori ad assorbimento e riduzione**

Una delle più recenti tecnologie per combattere gli ossidi d'azoto prevede l'utilizzo di catalizzatori che lavorano in fasi alterne cicliche. Ad una prima fase ossidante, che prevede un accumulo di NO sulla superficie del catalizzatore, segue una fase riducente/stechiometrica, che permette di ridurre NO accumulato liberando la superficie del catalizzatore, che è quindi pronta per un nuovo ciclo. Il principio generale del funzionamento del catalizzatore può essere descritto come segue:

1. Ossidazione di NO ad NO<sub>2</sub> (tramite un metallo nobile, generalmente Pt)
2. Assorbimento di NO e di NO<sub>2</sub> sulla superficie del catalizzatore, con formazione di nitriti e nitrati
3. Rilascio e migrazione dei nitrati dall'elemento di accumulo al metallo nobile
4. Attivazione della molecola riducente sul metallo nobile e riduzione degli NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>

Ovviamente una tale sequenza di reazione richiede un catalizzatore che riesca a riunire una serie di proprietà catalitiche differenti:

- ossidazione di NO
- presenza di basi forti necessarie all'immagazzinamento degli NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>) con formazione di legami abbastanza labili per permettere la successiva reazione di rilascio/migrazione
- riduzione selettiva ad N<sub>2</sub>

Per questo tipo di catalizzatore la presenza di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub>O influenza notevolmente la capacità di accumulo e/o di riduzione a seconda della temperatura, come si può notare dalle successive tabelle riferite ad un catalizzatore Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite.

**Tabella 7 capacità del catalizzatore in assenza di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O**

Temperature (°C)	Overall NO <sub>x</sub> conversion (%)	Trapping efficiency (%)	Reduction efficiency (%)
175 <sup>a</sup>	72.6	80.2	90.4
200 <sup>a</sup>	85.7	91.0	94.2
225 <sup>a</sup>	91.9	95.6	96.1
250	81.7	85.1	96.0
278	85.4	88.9	96.1
303	87.2	91.6	95.3
330	86.1	92.9	92.7
360	81.2	92.3	88.0
390	73.3	89.5	81.9
420	62.5	83.9	74.6

**Tabella 8 Capacità del catalizzatore con l' 8% di CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O**

Temperature (°C)	Overall NO <sub>x</sub> conversion (%)	Trapping efficiency (%)	Reduction efficiency (%)
175 <sup>a</sup>	46.5	54.5	85.3
200 <sup>a</sup>	62.9	69.6	90.4
225 <sup>a</sup>	72.9	77.9	93.6
250	58.6	63.0	93.1
278	61.2	66.3	92.4
303	59.9	66.2	90.4
330	57.0	65.3	87.3
360	50.8	61.9	82.1
390	40.9	55.5	73.8
420	30.2	47.2	64.0




Questo tipo di catalizzatore ha incontrato grosse difficoltà nello sviluppo, dopo un primo periodo in cui si è investito molto per migliorarne la tecnologia, sembrerebbe che le soluzioni utilizzando l'ammoniaca siano più facilmente applicabili e quindi il suo sviluppo è stato abbandonato.

## 2.3 l'impianto per l'ammoniaca

Come abbiamo visto entrambe queste tecnologie secondarie per l'abbattimento degli NO<sub>x</sub> necessitano di ammoniaca per funzionare. Eccezion fatta per l'urea che oltre ad esser solida, quindi facilmente trasportabile, risulta non tossica, l'ammoniaca nelle due forme (gassosa e liquida) è tossica e pericolosa per la salute umana, per questo motivo movimentazione e stoccaggio di quest'ultime devono essere conformi alle normative vigenti in fatto di sicurezza; per contro l'urea solida necessita di un ulteriore impianto per portarla allo stato liquido prima dell'utilizzo.

Sebbene operando con ammoniaca in forma gassosa si possa contare su una tecnologia affidabile e sulla competenza di personale addetto esperto, questa comporta non poche preoccupazioni da un punto di vista gestionale, e soprattutto della sicurezza degli operatori, a causa della pericolosità della sostanza. La tabella seguente mostra le principali caratteristiche dei due reagenti, compresi gli accorgimenti necessari per la salute e l'incolumità di chi lavora all'interno della raffineria.

Tabella 9 principali caratteristiche dell'ammoniaca liquida e gassosa

	NH3 anidra	ammoniaca acquosa al 10%-35%
<b>rischio incendio</b>	non combustibile	infiammabile
<b>rischio esplosione</b>	Miscela gas aria sono esplosive (limiti 15-28%). Energia di attivazione 680 MJ	solo sui gas evaporati dalla soluzione
<b>recipiente</b>	in pressione (tipicamente 20 bar) con misure antincendio	in pressione (< 0,5 bar) con misure di prevenzione per la formazione di miscele vapori/aria
<b>titoli per la manipolazione</b>	Patentino per gas tossici per gli operatori, obbligo di doppia presenza, obbligo di direttore tecnico	
<b>simboli</b>	 	
<b>temperatura di ebollizione</b>	- 33 °C	38 °C (25%)



<b>temperatura di fusione</b>	-78 °C	-58 °C (25%)
<b>tensione di vapore</b>	8,6 barAbs (20 °C)	0,48 barAbs (20 °C)

La forma anidra dell'ammoniaca è infiammabile e forma miscele esplosive con l'aria, sicché l'intera zona di stoccaggio del composto deve essere recintata e dotata di misure particolari per evitare la dispersione e le perdite di gas e per permettere lo spegnimento immediato di eventuali incendi; inoltre deve essere dotata di equipaggiamento elettrico speciale antincendio. Il personale addetto deve essere in possesso di particolari certificazioni (patentino per l'utilizzo di gas tossici) che ne attestino la capacità di operare con tale sostanza pericolosa. Anche le operazioni di rifornimento del serbatoio devono avvenire nel rispetto di speciali protocolli di sicurezza, alla presenza di un responsabile esperto. L'impianto globale è costituito dal serbatoio in pressione che attraverso dei condotti rifornisce la griglia di iniezione. Durante il tragitto (AFCU) l'ammoniaca viene miscelata con aria o vapore per permettere una migliore nebulizzazione e conseguentemente un miglioramento della reazione chimica.

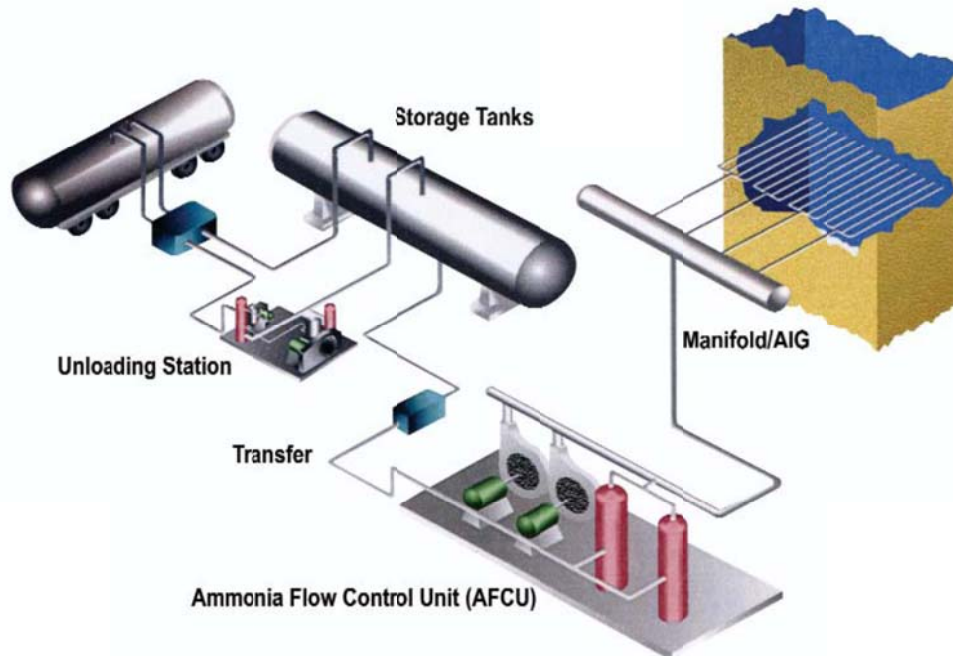


Figura 19 impianto Mitsubishi per la distribuzione dell'ammoniaca

Lo stoccaggio avviene in serbatoi che generalmente hanno dimensione leggermente maggiore delle cisterne dei camion con cui vengono riforniti. In genere vanno dagli 11 Nm<sup>3</sup> ai 40 Nm<sup>3</sup>.

Si ricorda che nel caso di ammoniaca anidra il serbatoio dovrà soddisfare requisiti progettuali ben più stringenti che per quelli dell'ammoniaca liquida, anche in virtù della pressione a cui va mantenuto.

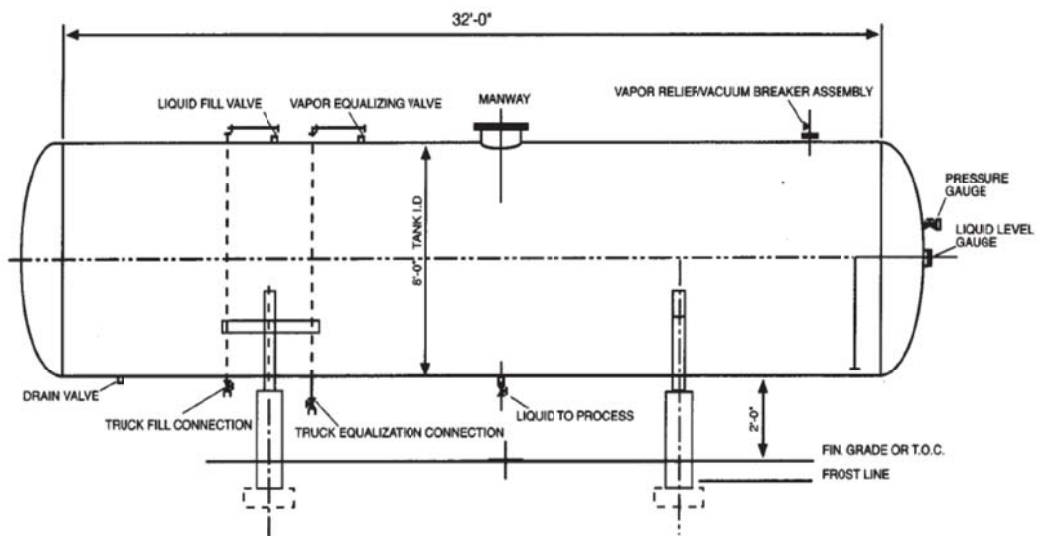


Figura 20 Serbatoio per lo stoccaggio dell'ammoniaca

La quantità di ammoniaca da iniettare è prevista tramite la seguente formula:

$$NH_3(\text{vflow}) = FG(\text{vflow}) \times NO_x(\text{in}) \times \alpha$$

Dove  $FG(\text{vflow})$  è la portata volumetrica di gas combustibili al catalizzatore mentre  $\alpha$  è il rapporto molare.

$$\alpha = \frac{NH_{3x}}{NO_x}$$

Durante il normale funzionamento dell'impianto in realtà l'ammoniaca viene dosata grazie ad un sistema di controllo che analizza la percentuale di NO<sub>x</sub> al camino e che invia un input al sistema di iniezione in modo da ottimizzare ammonia slip e riduzione di NO<sub>x</sub>.

## 2.4 efficienza delle varie tecnologie

Si parte dalle emissioni medie su forni da raffineria nel caso non siano applicati sistemi per l'abbattimento degli NOx, si assume la combustione già ottimizzata. Inoltre si hanno le seguenti ipotesi :

- il tiraggio è forzato
- Il combustibile è gas di raffineria a basso contenuto di idrogeno

**Tabella 10** emissioni di NOx senza misure di abbattimento installate

Potenza forno [MW]	emissioni Nox non controllate [tonn/year]
3	9.5
15	48
25	71
50	143

Quando si vogliono diminuire le emissioni è chiaro che si possono unire le varie tecnologie in modo da raggiungere le efficienze desiderate.

L'applicazione su forni di raffineria di alcune di queste misure è ancora in fase sperimentale, quindi i dati arrivano da altri processi simili quali i boiler; in particolare solo pochi forni al mondo applicano il sistema SNCR.

**Tabella 11** Efficienze delle tecnologie e delle loro combinazioni

Tecnologia	range di efficienza %	emissioni [ppm]
ULNB + SCR	85-97	5
LNB + SCR	80-95	8
ULNB + SNCR	75-95	13
SCR	80-95	17
ULNB	75-85	33
LNB + SNCR	50-85	33
LNB + EFGR	50-72	57
SNCR	30-60	72
LNB	50-70	82
EFGR	20-30	125
No control	--	179



# Capitolo 3

## Tecniche per la rimozione di SO<sub>x</sub>

---

Gli ossidi di zolfo escono dal camino principalmente sotto forma di SO<sub>2</sub> in seguito all'ossidazione dello zolfo presente nel fuel; si capisce dunque come il combustibile utilizzato sia il principale fattore da controllare.

In questo capitolo vengono analizzate le tecnologie attualmente disponibili per abbattere l'immissione in atmosfera di SO<sub>x</sub>, anch'esse possono essere divise in primarie e secondarie a seconda della fase del processo in cui vengono impiegate.

### 3.1 Misure primarie

Non ci sono grandi possibilità di prevenire gli SO<sub>x</sub> in combustione, quindi l'accorgimento da attuare è l'utilizzo di un combustibile a basso tenore di zolfo. Nel caso in cui la logistica della raffineria non ne permetta l'approvvigionamento esistono dei particolari processi che permettono di desolfurare il combustibile prima di impiegarlo; una tecnica per effettuare ciò è l'ODS (oxidative desulphuration) applicata ai combustibili liquidi.

Per impianti a letto fluido invece c'è la possibilità di introdurre dei reagenti in caldaia, andando poi a pulire i fumi tramite filtri o precipitatori elettrostatici, non verrà trattato in questa sede in quanto i forni a combustione hanno tempi di residenza dei fumi nettamente inferiori e quindi questa tecnica non è assolutamente utilizzabile.

#### 3.1.1 Idrodesolforazione

L'olio combustibile presenta al suo interno una grande varietà di composti dello zolfo che vanno a generare SO<sub>2</sub> e particolato volatile durante la combustione. Per questo motivo nell'industria petrolifera la desolforazione gioca un ruolo fondamentale.

Tra i vari metodi proposti nel passato di sicuro il più utilizzato è quello di trattare il combustibile ad alta temperatura e alta pressione con dell'idrogeno: questo processo è chiamato idrodesolforazione (HDS). L'olio viene scaldato fino a 300°C-380°C ad una pressione di 15 bar – 90 bar (a seconda della difficoltà di rimozione) e miscelato con l'idrogeno, in seguito passa attraverso un catalizzatore.

Una volta lasciato il reattore il fluido viene lavorato in modo da rimuovere l'idrogeno non reagito per poterlo riutilizzare, viene rimossa l'  $H_2S$  formatasi e vengono recuperati i prodotti della desolforazione.

Il catalizzatore è il punto critico dell'impianto in quanto lentamente perde in efficienza e nell'arco di due anni deve essere sostituito, con i costi che ne derivano.

Lo zolfo organico non si comporta però tutto nello stesso modo, sul totale presente nel combustibile una parte è facilmente ed economicamente conveniente da eliminare, mentre una frazione è recalcitrante e richiede un impiego di denaro molto più elevato. Per questo motivo si è cercato di trovare nuove metodologie di desolforazione per mantenere il costo del combustibile a livelli accettabili.

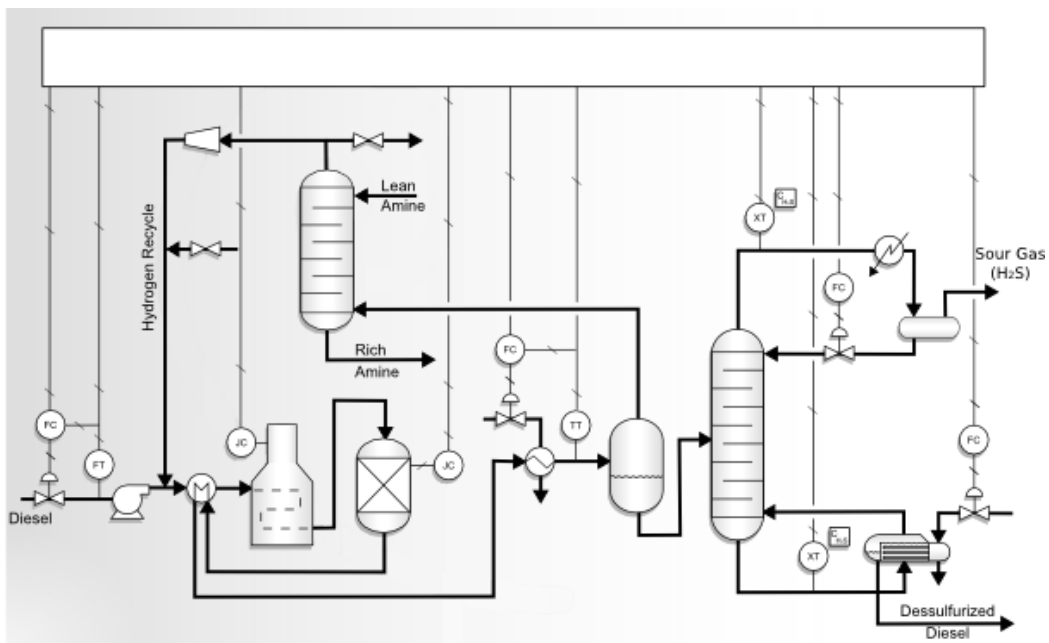


Figura 21 Impianto HDS per diesel

### 3.1.2 Ossido desolforazione

L'ossido desolforazione (ODS) è la nuova tecnologia per la rimozione dello zolfo e dei suoi composti, essa consiste nell'ossidare questi ultimi per poi estrarre la frazione liquida creatasi. Il vantaggio principale è la bassa temperatura e la bassa pressione necessarie al processo; inoltre anche la parte recalcitrante dello zolfo viene facilmente eliminata.

I composti dello zolfo vengono ossidati attraverso degli ossidanti selettivi (idroperossidi, acidi organici perossidi, nitrogeni, ozono) che vanno facilmente a donar loro atomi di ossigeno.

La reazione viene fermata quando tutti i composti dello zolfo si sono formati e prima che vengano ossidati anche gli altri componenti meno reattivi del combustibile.

Successivamente attraverso un solvente non miscibile (Aceto nitrile, Dimetilformamide, Dimetilsolfossido), selettivo nei confronti dei composti dello zolfo, si pulisce il fuel e si rigenerano gli ossidanti.

Il combustibile che risulta da questo processo oltre ad avere una quantità di zolfo limitatissima presenta anche una qualità migliore. Il processo è schematizzato nella figura seguente.

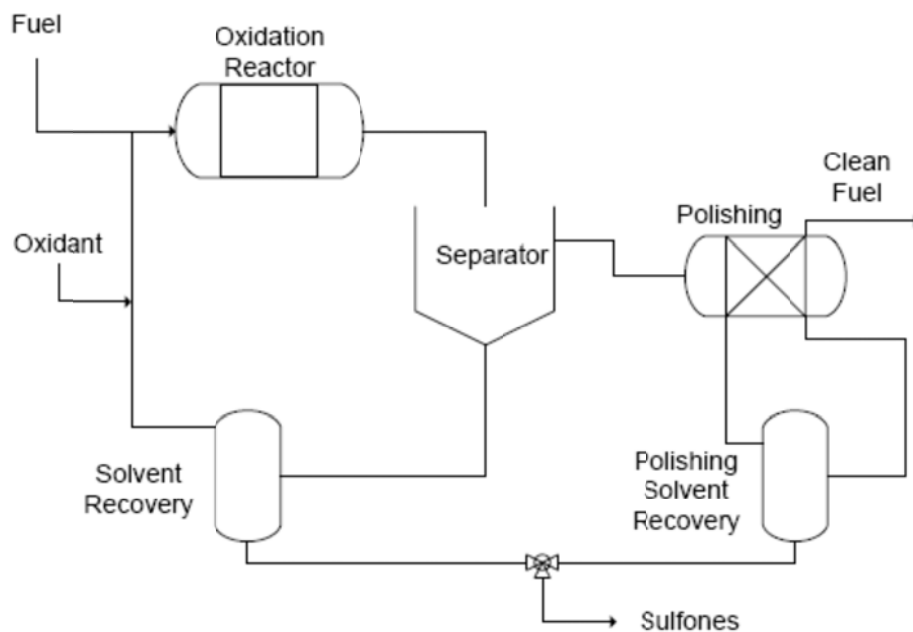


Figura 22 Schema del processo ODS

### 3.1.3 Biodesolfurazione

Una tecnica in via di sperimentazione consiste nella biodesolfurazione, essa consiste nel immettere una carica batterica anaerobica all'interno del combustibile. Questo tipo di processo ha l'enorme vantaggio di poter avvenire a temperatura e pressione ambiente, con un notevole risparmio di energia rispetto alla classica idrodesolfurazione.

Questi batteri riescono ad attaccare il tiofene e il benzotiofene andando ad eliminarne il contenuto di zolfo: questa reazione risulta molto selettiva andando ad aggiungere un altro punto a favore di questo tipo di desolforazione. Lo schema del processo è schematizzato di seguito.

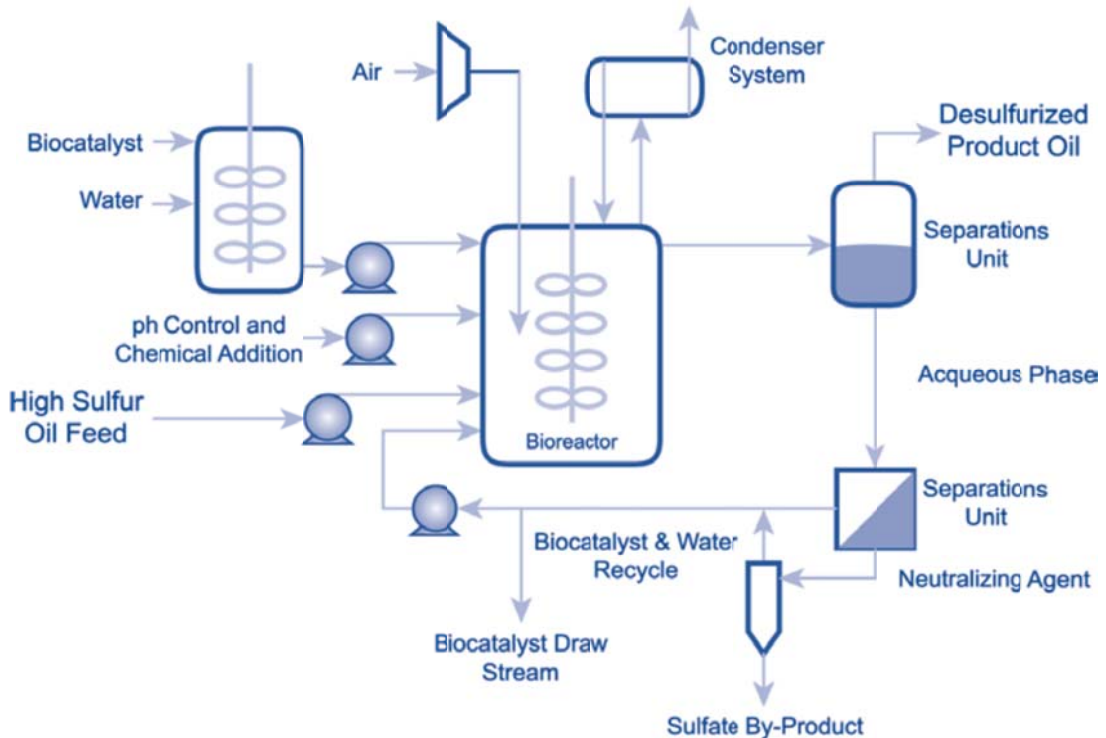


Figura 23 Schema impianto per la biodesolforazione

### 3.2 Misure secondarie

Il modo più semplice per evitare l'immissione in aria di  $\text{SO}_2$  è il trattamento dei gas di scarico. Si fanno reagire i fumi con dei reagenti che, a differenza dei De- $\text{NO}_x$ , vanno a generare un prodotto finale che spesso può essere raccolto e rivenduto.

Come detto la maggior parte di questi processi implica il contatto di sostanze con il gas esausto, che permette di ottenere il trattenimento dell'  $\text{SO}_2$  in una fase liquida o solida, mediante reazione chimica o assorbimento. In entrambi i casi il prodotto ottenuto viene scaricato come scarto e per questo il materiale desolforante utilizzato deve avere almeno tre caratteristiche di base:

- trattenere in modo molto stabile la  $\text{SO}_2$
- non essere tossico o pericoloso



- basso costo: il materiale che meglio soddisfa a queste esigenze è il calcare.

Di seguito sono schematizzate le principali tecnologie secondarie.

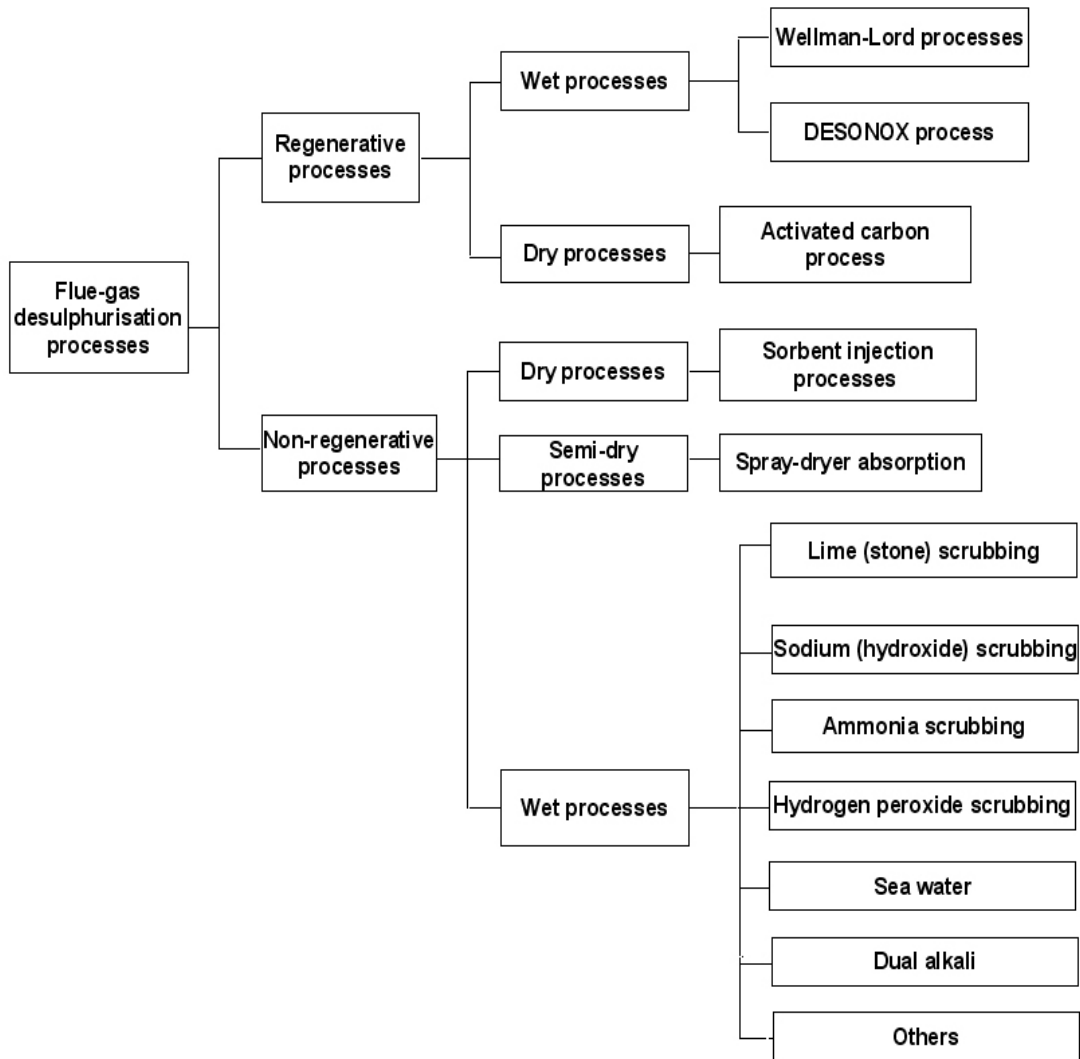


Figura 24 misure secondarie per la rimozione degli ossidi di zolfo

### 3.2.1 Processi a umido

I depuratori ad umido (wet scrubber) sono la tecnica più utilizzata per abbattere gli SO<sub>x</sub> al camino.

Il reagente in soluzione acquosa viene portato a contatto con i gas combustibili, in modo da legarsi con lo zolfo a formare un prodotto. L'assorbimento di  $\text{SO}_2$  porta alla formazione di solfiti sotto forma di fanghi che possono essere portati in discarica oppure fatti reagire con altre sostanze a formare composti commercializzabili.

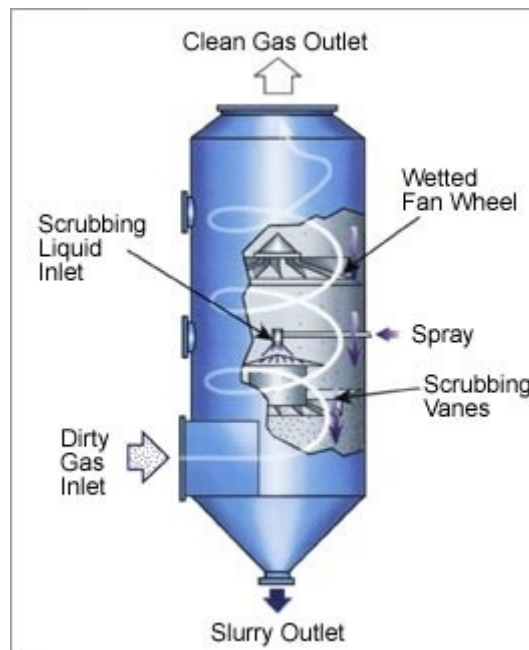


Figura 25 Assorbitore ad umido

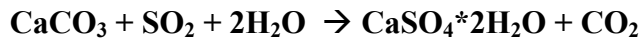
Il calcare è un sorbente abbondantemente disponibile e poco costoso, viene iniettato sotto composto acquoso e, una volta assorbito lo zolfo, viene ossidato per andare a formare gesso.

Il principio di funzionamento del desolfuratore è semplice: il gas grezzo uscente dal precipitatore elettrostatico passa generalmente attraverso uno scambiatore di calore ed entra nella torre di assorbimento; qui la  $\text{SO}_2$  è rimossa per contatto diretto con una sospensione acquosa di calcare finemente macinato. Il gas desolfurato passa quindi attraverso un separatore di umidità (demister), riattraversa lo scambiatore di calore (generalmente uno scambiatore rotativo tipo Ljungström) e viene emesso nell'atmosfera attraverso il camino.

I prodotti di reazione rimasti nell'assorbitore vengono invece investiti da un flusso di aria di ossidazione nella parte inferiore della torre in cui si depositano, onde consentire la formazione di solfati ( $\text{CaSO}_4$ ) dai solfiti ( $\text{CaSO}_3$ ) precedentemente ottenuti; a questo punto vengono prelevati dal fondo della torre ed inviati ai processi di bonifica e smaltimento, in modo da ottenere gesso di qualità commerciabile e la minima quantità possibile di reflui da discarica.

Alternativamente, il solfito di calcio  $\text{CaSO}_3$  non viene ossidato se non parzialmente e smaltito direttamente.

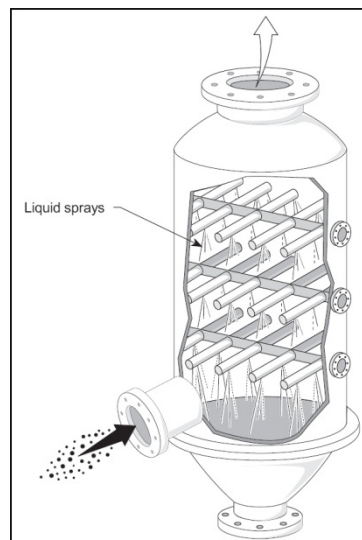
La reazione complessiva del processo di desolfurazione è dunque la seguente:



La configurazione del desolfatore ad umido prevede, come già accennato a seconda dei casi, la presenza di un prelavatore a monte dell'assorbitore vero e proprio. Questo elemento consente di lavare con acqua i fumi grezzi prima della reazione di assorbimento: si raffreddano così i fumi fino alla temperatura di saturazione, generalmente con acqua di mare quando disponibile (onde ottenere migliori prestazioni nell'assorbitore ed un minore consumo di acqua industriale durante il processo) e si assicura una maggiore qualità al gesso prodotto, eliminando con il lavaggio buona parte delle ceneri residue e parte del contenuto di cloruri. Oltre alla differenza di reagente le varie tecnologie si differenziano dal metodo con cui vengono messe a contatto le correnti.

- **spray tower, Metodo Bishoff**

In questo impianto, chiamato anche torre a vuoto, i gas combusti entrano dal basso, in corrispondenza del fondo (vessel), più livelli di atomizzatori frazionano il fluido reagente in particelle minutissime e fanno avvenire la reazione verso lo sbocco superiore del cilindro. Qui i gas fuoriescono puliti mentre le particelle reagite (solfiti) precipitano verso il fondo dove una corrente d'aria le ossida a formare solfati. Il calcare fresco viene reintegrato e messo nuovamente in circolo.



**Figura 26 Spray tower**

- **packed tower, metodo Mitsubishi**

Detto anche torre a riempimento, presenta all'interno delle griglie poste trasversalmente al flusso di gas, lo slurry entra dall'alto, equicorrente con i gas, e si deposita su queste griglie in modo uniforme. Così facendo i gas combusti entrano in contatto con lo slurry con un elevato tempo di permanenza e permettono un elevato livello di abbattimento.

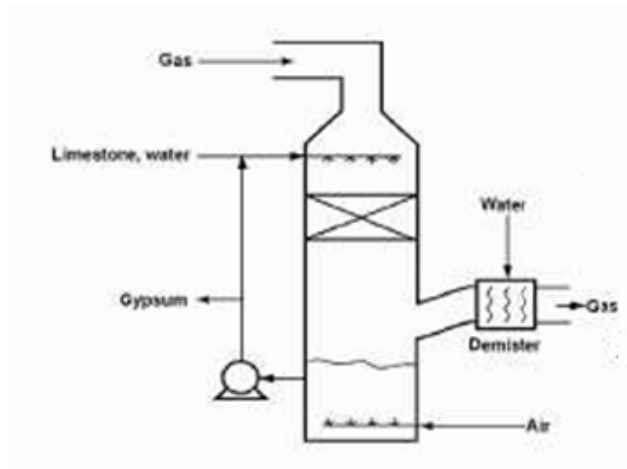
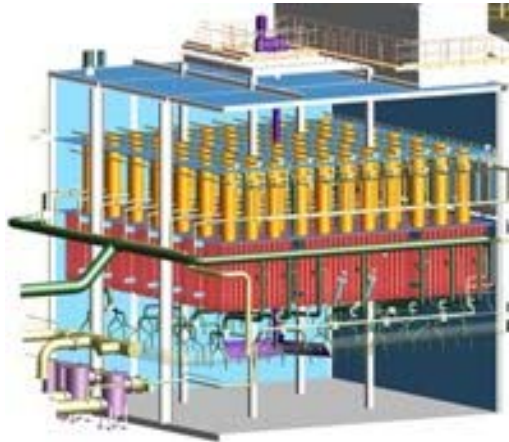


Figura 27 Packed tower

- **Jet bubbling reactor (JBR)**

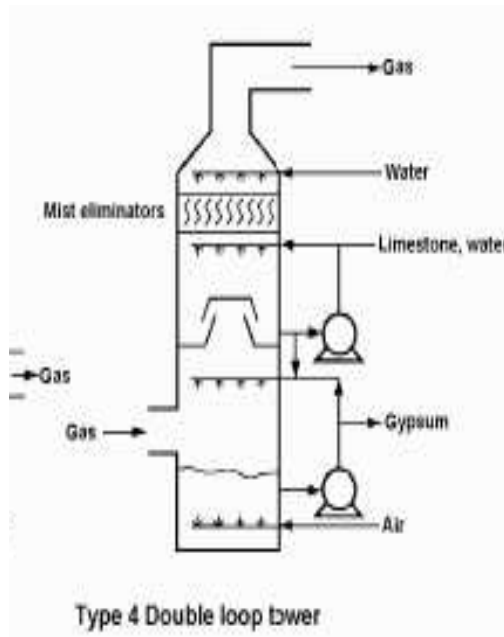
Il gas viene iniettato attraverso tanti condotti sommersi nella vasca contenente lo slurry, l'aria di ossidazione è insufflata all'interno del bacino. Questo metodo minimizza le difficoltà operative e il consumo di energia, portando con sé un'efficienza di abbattimento del 95% .



**Figura 28 JBR**

- **dual loop, metodo KRC**

La torre è fisicamente divisa in due zone: la superiore dedicata all'assorbimento, l'inferiore all'ossidazione dei solfiti. Il flusso di gas è diretto dal fondo alla cima della torre, mentre lo slurry viene spruzzato da ugelli atomizzatori in controcorrente su diversi livelli di distribuzione, ricircolando il liquido raccolto sul fondo della torre e nel serbatoio di alimento calcare. La divisione fisica della torre è realizzata dall'absorber bowl, una vasca di raccolta ad imbuto, posta a metà altezza della torre, che raccoglie i solfiti della zona di assorbimento e li convoglia ad un serbatoio dedicato; il gas fluisce lungo la periferia della vasca di raccolta. La divisione in due stadi consente di ottimizzare i valori del pH, differenziandoli fra assorbimento (pH più alto) e ossidazione (pH più basso) per raggiungere maggiori livelli di efficienza del processo: tali valori sono ottenuti introducendo calcare di reintegro solo nel ciclo superiore (aumentando quindi il pH) e facendo semplicemente ricircolare lo slurry raccolto nel fondo della vasca nel ciclo inferiore.



**Figura 29 KRC**

Oltre a quelli a calcare, esistono scrubber che utilizzano reagenti alternativi, tra questi si ricordano quelli al magnesio e sodio, non utilizzabili sui forni in quanto necessitano di un combustibile di partenza ad alto tenore di zolfo, e quelli ad ammoniaca che come prodotto generano solfato di ammonio che è un fertilizzante.

Nelle zone limitrofe ai mari si è imposta come tecnologia quella degli scrubber ad acqua di mare: essa è alcalina e contiene bicarbonati che permettono di assorbire  $\text{SO}_2$  sotto forma di ioni solfato, anch'esso naturale costituente dell'acqua marina; dopo il lavaggio l'acqua viene trattata con aria per ridurne l'acidità e scaricata di nuovo in mare. Questi impianti sono noti con il nome di AMASOX o processo Walther.

### **3.2.2 Processi a semi-secco**

Il processo spray dry utilizza una sospensione di idrossido di calcio (calce idrata) per abbattere la  $\text{SO}_2$  presente nei fumi. Il reagente si presenta in soluzione acquosa, ma il contenuto di acqua è limitato in modo da consentire l'evaporazione completa della parte acquosa e l'ottenimento di un prodotto in polvere. In generale questi processi utilizzano solo sorbenti a base di calcio, ovvero calce ( $\text{CaO}$ ) o idrossido di calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

La definizione di semi-secco deriva dall'utilizzo di una soluzione acquosa, dosata però in modo tale da consentire la completa evaporazione dell'acqua all'interno del vessel di assorbimento, così da poter trattare, come materiale di risulta, polvere secca. Lo slurry di calce è atomizzato nel reattore sotto forma di particelle finissime; il calore del gas consente quindi l'evaporazione dell'acqua. Il tempo di permanenza consente alla SO<sub>2</sub> e alle altre sostanze (SO<sub>3</sub> e HCl) di reagire con la calce per formare una miscela secca di solfati e solfiti.

Il fatto che l'acqua evapori completamente consente di eliminare le apparecchiature per il trattamento dell'acqua di lavaggio, mentre sono richiesti efficienti sistemi di controllo e raccolta del particolato, quali i precipitatori elettrostatici ed i filtri a manica, data la natura polverulenta dei residui. L'efficienza dei processi a semisecco in uso raggiunge rimozioni oltre il 90%, con punte che arrivano fino al 95%.

### **3.2.3 Metodo a secco, iniezione nei condotti fumi**

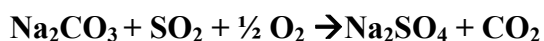
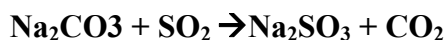
Questo processo prevede l'iniezione di un sorbente a base di calcio o di sodio nei condotti fumi a monte del sistema per la captazione del particolato o del filtro a maniche.

I sorbenti utilizzati sono:

- la calce idrata secca, che richiede l'umidificazione dei fumi mediante l'iniezione di acqua negli stessi;
- il bicarbonato di sodio (NaHCO<sub>3</sub>), che non richiede l'umidificazione dei fumi;
- la calce idrata in sospensione acquosa, che non richiede l'umidificazione dei fumi.

L'umidificazione dei fumi ha lo scopo di migliorare l'efficienza di abbattimento della SO<sub>2</sub> e di condizionare il particolato per mantenere accettabili le prestazioni dell'elettrofiltro.

Nel caso si utilizzi bicarbonato di sodio come sorbente le reazioni sono le seguenti:



Il bicarbonato si decompone a carbonato per effetto della temperatura; la superficie esterna delle particelle di carbonato reagisce con la SO<sub>2</sub> per formare solfito e solfato di sodio. Il processo si caratterizza per il basso costo di investimento e per la semplicità; l'efficienza di abbattimento della SO<sub>2</sub> è relativamente bassa (in genere non più del 50%), come pure è bassa l'utilizzazione del reagente se non si effettua il riutilizzo dei prodotti di reazione (nel caso dell'utilizzo della calce idrata come sorbente è del 15 – 30%). Questo implica che una percentuale elevata (70 – 85%) della calce iniettata viene captata dall'elettrofiltro e poi messa a discarica con le ceneri.

I processi emergenti mirano ad ottenere un'efficienza di abbattimento della SO<sub>2</sub> di 70 – 95%; il ricircolo del sorbente già utilizzato è stato di recente adottato in molti processi per migliorare l'utilizzazione del reagente e l'efficienza di abbattimento della SO<sub>2</sub>. In pratica i solidi raccolti dall'elettrofiltro o dal filtro a maniche vengono iniettati nei condotti fumi per dare alla calce non reagita la possibilità di reagire con la SO<sub>2</sub>.

### **3.2.4 Processi rigenerativi**

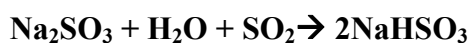
Il reagente utilizzato, una volta assorbita la SO<sub>2</sub>, viene riprocessato per il suo recupero, chimicamente o termicamente; il prodotto è SO<sub>2</sub> concentrata, trasformata in zolfo puro o acido solforico destinabile alla commercializzazione. Questi processi utilizzano reagenti a base di sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) o magnesio (MgO), mentre il prodotto di reazione, zolfo o acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), una volta recuperato dai gas grezzi, può essere venduto contribuendo parzialmente a ridurre gli alti costi di impianto che tale tecnologia richiede.

Pur non richiedendo la messa a discarica dei reflui e producendo acque di scarico in misura limitata, i processi rigenerativi necessitano generalmente di un prelavatore, onde offrire al mercato zolfo di buona qualità, hanno elevati costi di capitale ed elevato consumo di energia: va infatti messo nel conto, oltre al processo di desolfurazione, anche quello inverso di estrazione successiva dei composti di zolfo dal prodotto di reazione per il recupero chimico del reagente.

Certamente la più diffusa tecnologia a rigenerazione è il processo Wellman–Lord: la SO<sub>2</sub> è separata dal gas tramite una soluzione acquosa di solfito di sodio; la susseguente rigenerazione del reagente produce un flusso di anidride solforosa concentrata che può essere convertita in un prodotto commerciabile, come SO<sub>2</sub> liquida, acido solforico o zolfo.

Le reazioni chimiche generali del processo Wellman- Lord sono le seguenti:

- assorbimento della SO<sub>2</sub>





- rigenerazione del sorbente e recupero della SO<sub>2</sub>





# CAPITOLO 4

## Valutazione economica per alcune tecniche De NO<sub>x</sub>

---

Per poter prevedere l'investimento da affrontare per migliorare la riduzione di emissione di NO<sub>x</sub> nell'aria, sono stati sviluppati alcuni modelli semplificati per alcune delle tecnologie studiate nei capitoli precedenti.

Nei successivi paragrafi vengono illustrate le assunzioni fatte e le basi del modello, nei capitoli 5 e 6 verranno applicati ai due casi reali in analisi.

### 4.1 Modello SNCR

Il modello sviluppato si basa su alcuni algoritmi empirici provenienti dal documento "EPA-453/R-93-034", documento della "U.S. environmental protection agency, emission standard division" relativo al contenimento delle emissioni, corretti con dati raccolti in azienda.

Il costo di investimento segue un andamento classico, è proporzionale infatti alla potenza installata con un esponente di 0.6, a meno di una costante.

Il costo d'investimento, in questo caso, comprende le lance per l'immissione in camera di combustione dell'ammoniaca, il sistema di stoccaggio e distribuzione di questa e i relativi costi di installazione.

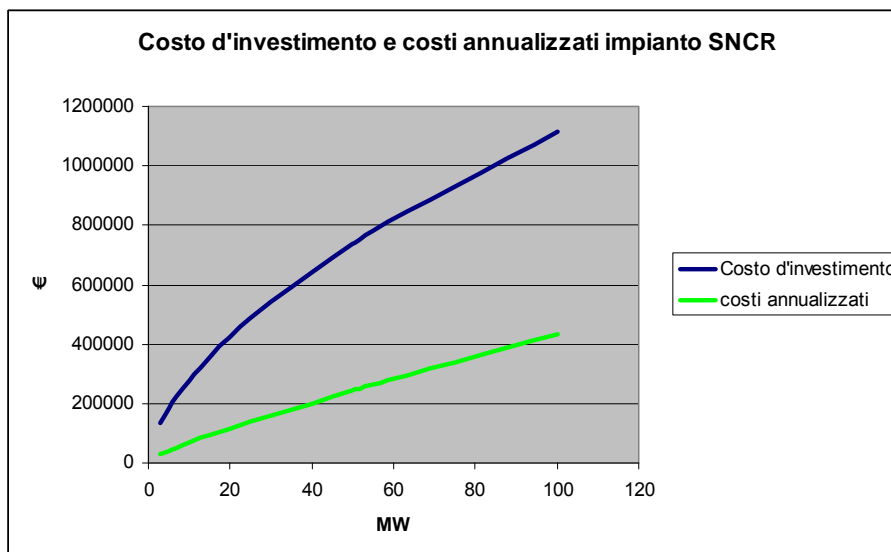


Figura 30 costo d'investimento e annuale per impianti SNCR

In base alla potenzialità vengono previsti anche i costi di manutenzione e i costi operativi (consumo di ammoniaca e di elettricità) in modo da andar ad annualizzare i costi, spalmando l'investimento su 20 anni ad un tasso del 7 %.

Il consumo di ammoniaca è direttamente proporzionale alla quantità di NO<sub>x</sub> eliminato, a meno dell'ammonia slip; il modello dell' "EPA" sottostimava questo consumo, quindi attraverso una raccolta dati è stato tarato per rispondere in modo più preciso.

Note le tonnellate di ammoniaca consumate all'anno e considerato il suo prezzo pari a 395 €/tonn, si è trovato il costo annuo per il riducente; il consumo elettrico per il pompaggio è ovviamente anch'esso proporzionale alle tonnellate di NH<sub>3</sub>, in particolare un fattore 0,3 lega le ore di funzionamento ai kWh consumati per il pompaggio con le tonnellate di ammoniaca consumate.

I costi di manutenzione sono stati calcolati come il 2,75 % del costo di impianto, mentre il consumo aggiuntivo di combustibile causato dalla riduzione di efficienza, è stato maggiorato del 3%.

Di seguito viene riportata un output del modello, per un impianto da 15 MW.

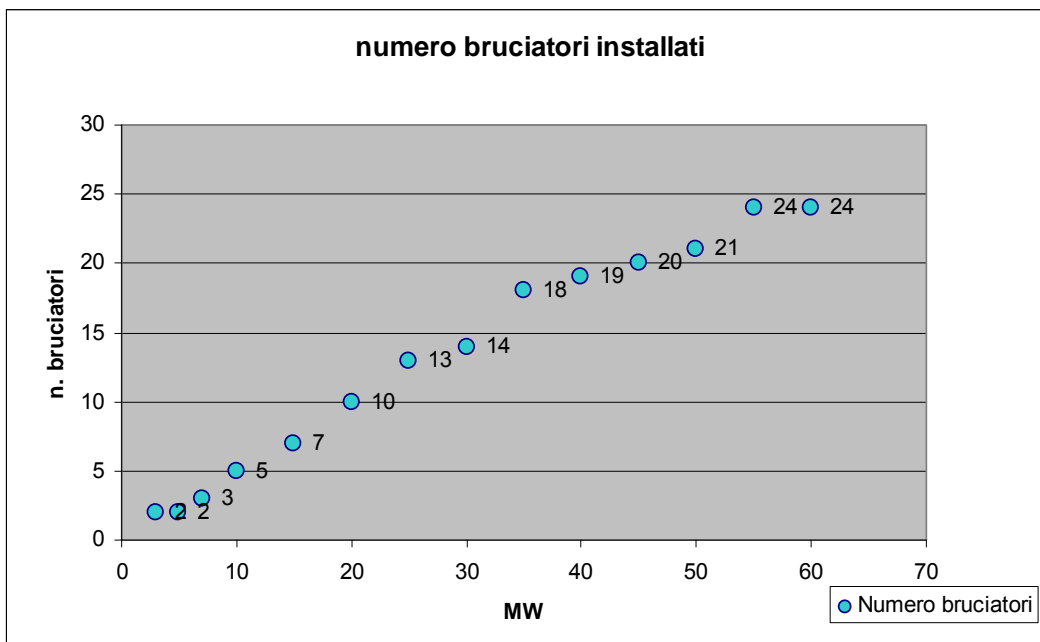
**Tabella 12 risultato del modello per un impianto da 15 MW**

plant duty [MW]	investisment[€]	capital recovery [€/y]	maintanance cost [€/y]
15	357706	42016	9836
electricity cost [€/y]	NH3 cost [€/y]	fuel penalty [€/y]	operating cost [€/y]
23193	17348	94608	56544
annualized cost [€/y]			
98560			

## 4.2 Bruciatori

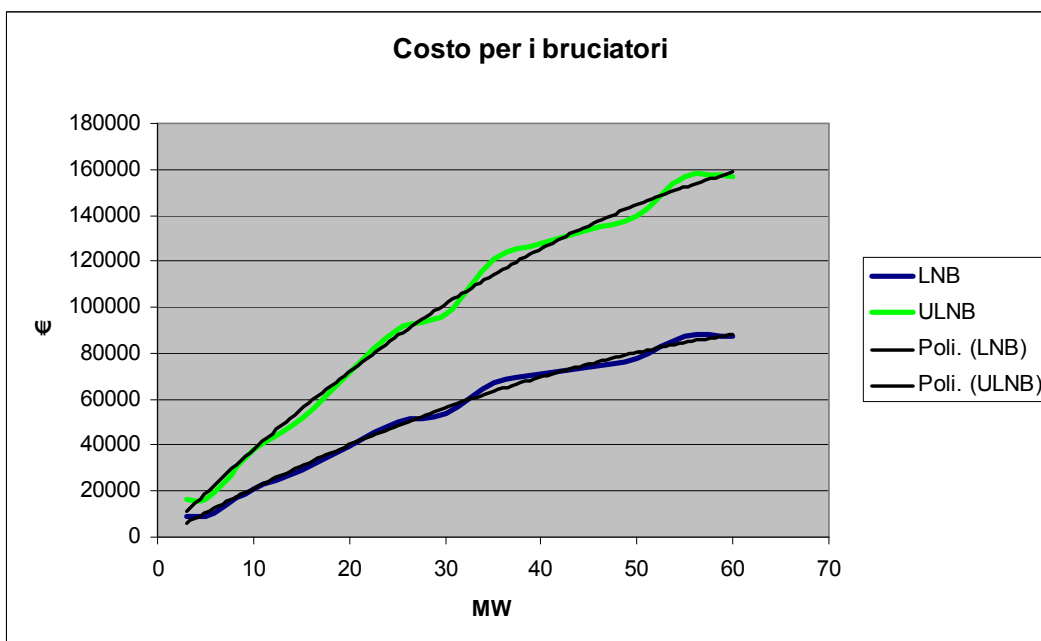
Vista la grande quantità di dati a disposizione sui bruciatori presenti nel database aziendale, questo modello è stato sviluppato andando a dividere i bruciatori in base a produttore, calore rilasciato e costo, in modo da poter trovare una relazione empirica tra potenza e costo.

I bruciatori hanno una potenza che va da 1 MW a 3 MW, infatti per soddisfare la potenza richiesta si preferisce aumentarne il numero piuttosto che ricorrere a pochi bruciatori più potenti, il costo è il totale rispetto alla potenza dell'impianto.



**Figura 31** Numero di bruciatori necessari per generare il calore necessario

Di seguito viene espresso il costo medio dei bruciatori in base alla potenzialità installata, senza tener conto di eventuali costi aggiuntivi.



**Figura 32** Costo bruciatori LNB e ULNB per diverse taglie di impianto

Oltre al bruciatore ci sono anche i costi addizionali dovuti alla manutenzione e allo start up, cioè la messa in opera dei bruciatori, il che porta la curva dei costi d'investimento ad assumere un andamento come da figura.

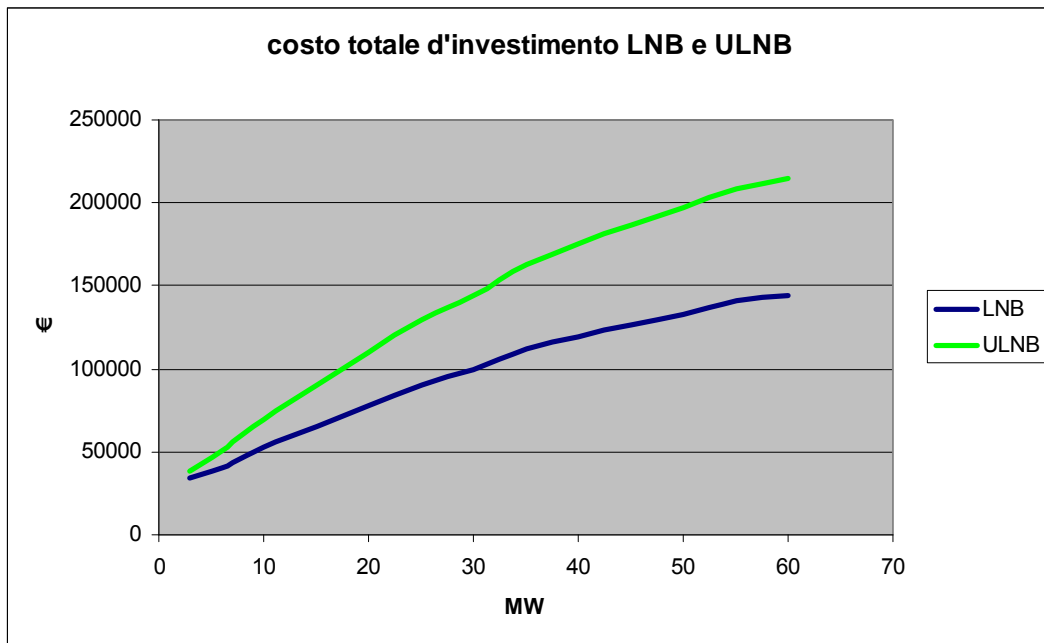


Figura 33 Costo totale d'investimento

Avendo a disposizione anche dati su bruciatori LNB dalle più elevate potenze si riporta l'andamento del costo di un singolo bruciatore in funzione della sua potenzialità.

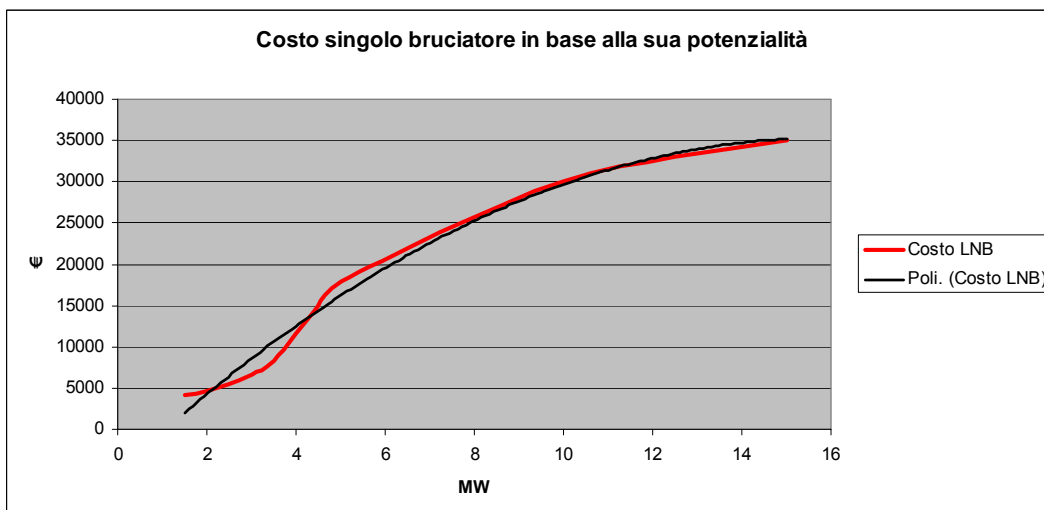


Figura 34 Costo singolo bruciatore LNB in base alla potenzialità

## 4.3 Modello SCR

Il modello di quest'ultima tecnologia è stato sviluppato in maniera più dettagliata, in quanto questa soluzione è risultata essere la più applicabile ai forni di processo. Si è andati dunque a sotto modellare i componenti principali dell'impianto (Allegato A), in particolare è stato suddiviso nel seguente modo. :

- I condotti in ingresso e uscita dal reattore
- I ventilatori
- Il catalizzatore
- L'impianto di stoccaggio/regolazione per l'ammoniaca

### 4.3.1 I condotti

Andiamo di seguito ad analizzare le assunzioni e i passaggi svolti per modellare i condotti che uniscono il sistema SCR allo scarico dei fumi.

In base alla potenza dell'impianto, al potere calorifico del combustibile e all'eccesso d'aria si è risaliti alla portata di gas combusti che devono attraversare i condotti.

Onde non avere eccessive perdite di carico lungo il percorso si impone una velocità limite dei fumi pari a 15 [m/s], imponendo questa si ricava l'area e il diametro dei tubi.

Conoscendo la lunghezza e la sezione dei tubi e imponendo un coefficiente di 120 €/m<sup>2</sup> di condotto (che comprende il costo della lamiera e dei rinforzi) si calcola il costo relativo all'acciaio dei condotti.

Imponendo poi uno spessore del refrattario di 70 mm si ricava il volume di refrattario necessario e il costo ad esso associato.

Un'altra voce di costo è data dagli ancoraggi fissati alla lamiera che sostengono lo strato di refrattario e della saldatura ad esso. Fissati il numero di ancoraggi al m<sup>2</sup> e il costo di un singolo ancoraggio e della sua saldatura, si trova il costo totale dei condotti.

In realtà questo costo viene maggiorato del 15% per tener conto delle strutture aggiuntive di supporto, interconnessione, ecc..

Insieme ai condotti è stato calcolato il costo del casing in quanto la modellazione è simile essendo fatto di acciaio; legando le tre dimensioni spaziali del reattore, dipendenti dal volume del catalizzatore, si sono svolti gli stessi conti che per i condotti veri e propri.

### 4.3.2 Il ventilatore indotto

Per trovare un modello per i ventilatori si deve calcolare la potenza necessaria per muovere la colonna di gas.

Il primo step è il calcolo del delta pressione che deve fornire il fan, questo valore è dato dalla somma di tutte le perdite di pressione (zona convettiva, bridgewall, condotti e catalizzatore). Note le perdite totali, tramite il volume specifico dei gas combusti e la loro portata (maggiorata del 15% come over design) si giunge alla potenza necessaria al ventilatore.

Andando poi a tener conto dell'efficienza del ventilatore (80 %) e di un margine di over design (10%) si ricava la potenza in kW necessaria.

I dati aziendali raccolti e tabulati in base alle varie taglie danno le seguenti curve di costo per motore, ventilatore e accessori.

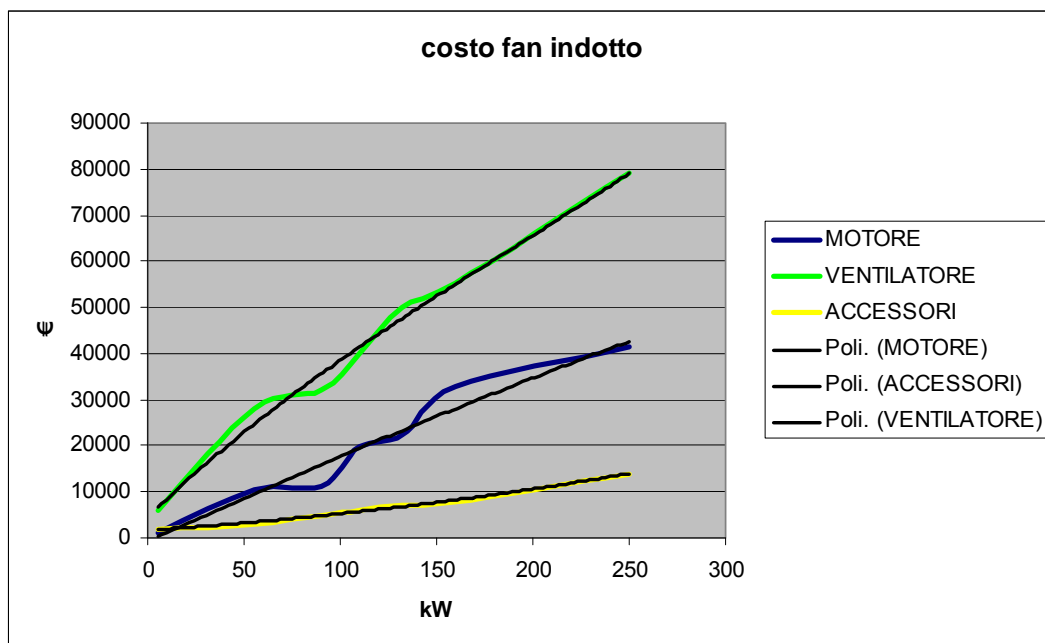


Figura 35 Costi per il fan indotto

Successivamente, legando ore annue di funzionamento, potenza assorbita e costo dell'elettricità, si è ricavato il costo annuo per l'energia elettrica.

### 4.3.3 Il catalizzatore

Il costo del catalizzatore è dipendente dal volume dello stesso che è progettato in base alla quantità di NO<sub>x</sub> che deve ridurre. Come visto precedentemente è facile dunque legare anche questa voce di costo alla potenzialità dell'impianto.



Per le applicazioni su forni non si rende mai necessaria più di una fila di catalizzatori in quanto le emissioni non sono elevate, varia solo il numero di pacchi catalitici.

Per il modello sono stati presi in considerazione moduli honeycomb con dimensione in millimetri di 150 x 150 x 1000; noto il prezzo di un modulo si ricava il costo per il pacco di catalizzatori. Bisogna sottolineare che il catalizzatore ha una vita media di circa 5 anni, visto che il modello andrà a considerare i costi annualizzati su una finestra temporale di 20 anni si considerano 3 sostituzioni del pacco catalitico.

#### **4.3.4 Il sistema per l'ammoniaca**

Il sistema per l'ammoniaca è divisibile in due voci di costo principali:

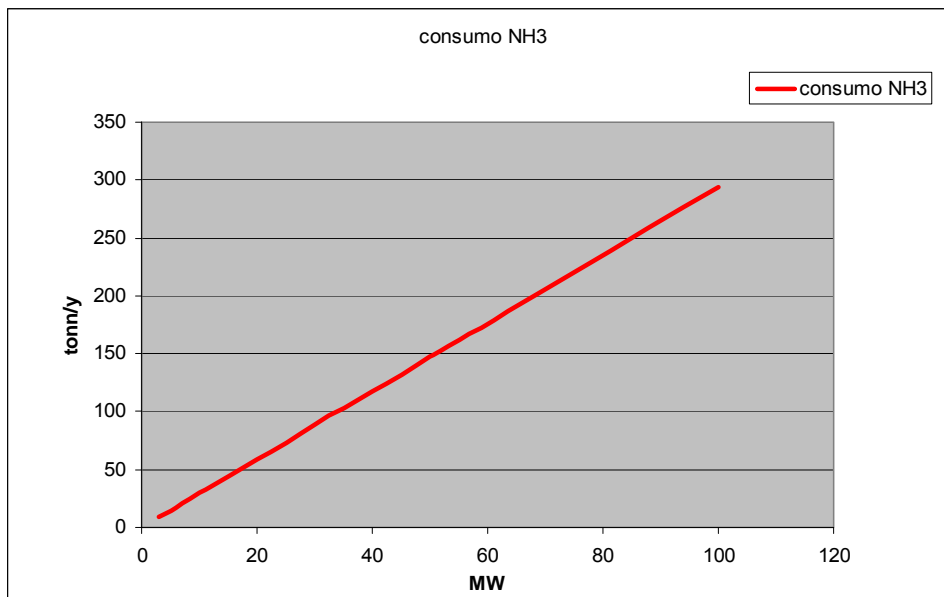
- Serbatoio di stoccaggio più relativi accessori
- Vaporizzatore, griglia di iniezione, sistema di dosaggio e relativo piping.

Il serbatoio risulta completamente indipendente dalla potenzialità dell'impianto e quindi anche il suo costo. Le dimensioni sono dettate esclusivamente da fattori di ingombro e logistici; essendo l'ammoniaca liquida trasportata via gomma, c'è un limite dettato dalle dimensioni della cisterna del camion. Il più delle volte i due volumi coincidono, con una leggera maggiorazione lato serbatoio, e piuttosto che prendere un solo serbatoio più capiente si preferisce provvedere l'installazione di due unità; per questa trattazione si è imposto lo stoccaggio in un unico serbatoio da 30 m<sup>3</sup> con un costo, comprensivo di tutti gli accessori, che si aggira intorno agli 80.000 €

Per quanto riguarda il resto dell'impianto, pur essendoci in questo caso una dipendenza dalla portata di ammoniaca che deriva a sua volta dalla quantità di fumi e quindi dalla potenza installata, il costo si può considerare indipendente dal forno.

Per le dimensioni di interesse il costo dell'impianto va dai 180.000 € per potenze minori di 10 MW, per arrivare a 250.000 per potenze fino a 60 MW

Per quanto riguarda i costi annuali bisogna considerare il consumo di ammoniaca, questo dipende dalla quantità di NO<sub>x</sub> da ridurre. Il prezzo dell'ammoniaca è fissato in 395 €/tonn la tonnellata. Di seguito riportiamo il consumo annuo di ammoniaca in base alla potenzialità nell'ipotesi di ridurre tutti gli NO<sub>x</sub> presenti nei fumi.

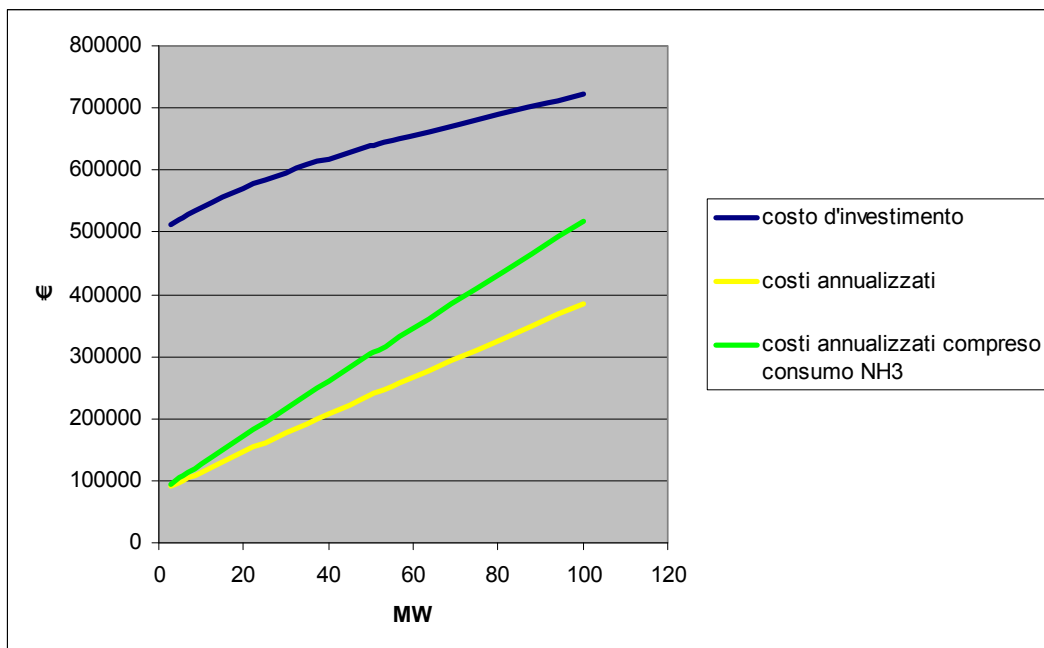


**Figura 36 Consumo di ammoniaca annuale**

#### **4.3.5 Modello completo**

Andando ad unire le diverse voci si ricava il costo totale per l'installazione e il mantenimento del sistema SCR.

Di seguito si riporta l'andamento del costo d'investimento e annualizzato del sistema SCR in base alla potenzialità.



**Figura 37 Costi d'investimento e annualizzati per il sistema SCR**

Si nota come il costo d'investimento cresca meno che proporzionalmente con la potenza, ciò è dovuto al fatto che i costi fissi si spalmano meglio man mano che si sale con le dimensioni dell'impianto (effetto di scala).

I costi annualizzati invece sono fortemente influenzati dal consumo di energia elettrica per il fan e dal consumo di ammoniaca.

## 4.4 Modello ricircolo esterno dei gas

Il ricircolo dei gas combustibili è stato modellato andando prima a valutare il costo derivante dai condotti e poi quello del fan.

Il modello è simile a quello dell'SCR per quanto riguarda i condotti (Par. 4.3.1), la differenza principale è che non è stata modellata la parte del reattore in quanto assente, che lo spessore del refrattario rimane costante in quanto i fumi sono sempre alla stessa temperatura e che la portata di gas è pari al 30 % del totale.

La modellazione del ventilatore rimane invece invariata rispetto al modello per l' SCR (Par. 4.3.2).

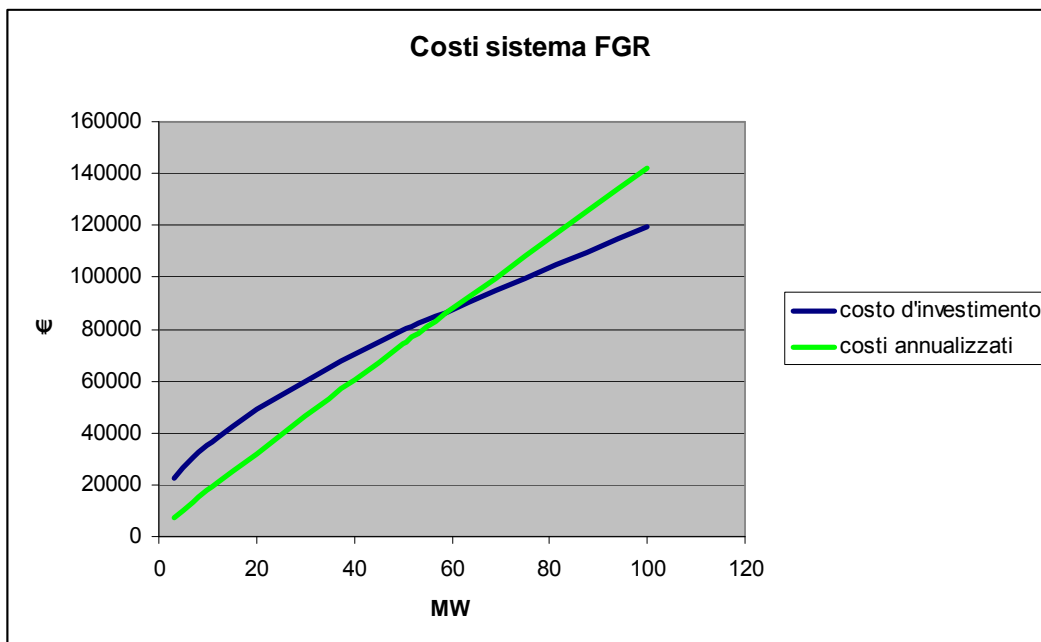


Figura 38 Costo d'investimento e annuale per il sistema FGR

All'aumentare della potenza i costi annualizzati crescono molto in quanto diventa prevalente il consumo di elettricità da parte del ventilatore, rispetto al costo d'investimento per condotti e acquisto del motore; basti pensare che un impianto da 100 MW necessiterebbe di un motore per il ventilatore da 80 kW, che porta ad una spesa per l'energia elettrica di oltre 100.000 €.

## 4.5 Costo di rimozione

Si è visto dunque l'andamento dei costi in base alle dimensioni del forno, tuttavia manca un passo fondamentale per capire quale tra le tecnologie analizzate sia la più efficace sia ecologicamente che economicamente parlando.

A parità di emissioni ridotte ci sarà una tecnologia più conveniente di un'altra, per permettere un paragone di questo tipo è necessario andare a calcolare il costo per tonnellata di NO<sub>x</sub> ridotta.

Vengono visualizzate le tonnellate annue di NO<sub>x</sub> rimosse, avendo preso come efficienze di riferimento quelle massime teoricamente raggiungibili per ogni tecnologia, partendo dagli stessi livelli iniziali di inquinanti.

Tabella 13 efficienze delle Best Available Control Technich

Technology	FGR	LNB	SNCR	ULNB	SCR
Bact efficiency	25%	50%	60%	80%	95%

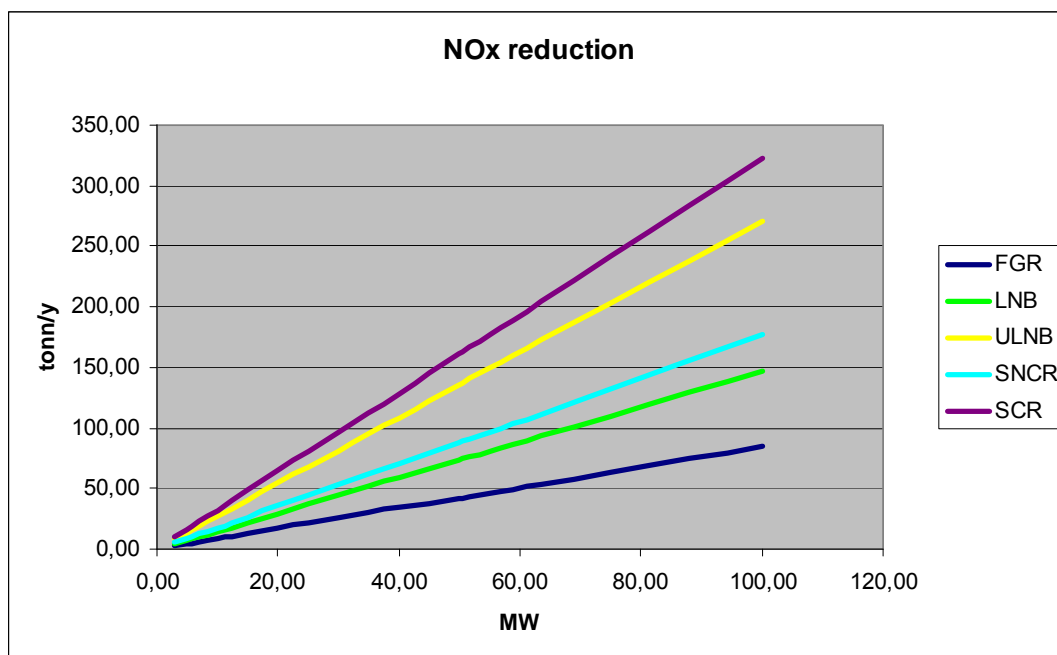


Figura 39 Riduzione ossidi di azoto per le varie tecnologie

Tabella 14 Costi annualizzati per le varie tecnologie

costi annualizzati [€/anno]				
FGR	LNB	SNCR	ULNB	SCR
7019,80	4897,06	27850,54	5614,01	95264,121
10146,36	5536,26	40336,79	6764,59	104787,87
13181,64	6347,77	51742,81	8074,54	114094,27
17639,11	7628,96	67683,82	10079,19	127825,33
24920,4	9432,26	92395,49	13023,63	150353,57
32090,1	11323,05	115678,83	15974,80	172609,39
39187,09	13112,90	138021,14	18744,25	194685,22
46231,08	14424,90	159679,39	20955,10	216628,98
53234,04	16201,29	180809,55	23549,58	238469,61
60203,75	17311,39	201515,02	25397,00	260226,36
67145,63	18320,54	221868,68	27062,70	281912,94
74063,69	19228,74	241924,30	28546,70	303539,63
80960,96	20412,89	261722,92	30225,87	325114,47
142383,62	20930,74	432135,41	31157,98	517765,17

Si capisce come l'utilizzo di ULNB sia fortemente conveniente, sia dal punto di vista economico (grazie ai costi di operatività praticamente nulli) che ecologico in quanto garantisce abbattimenti di emissioni secondi solo all'impianto SCR, che risulta però decisamente più costoso.

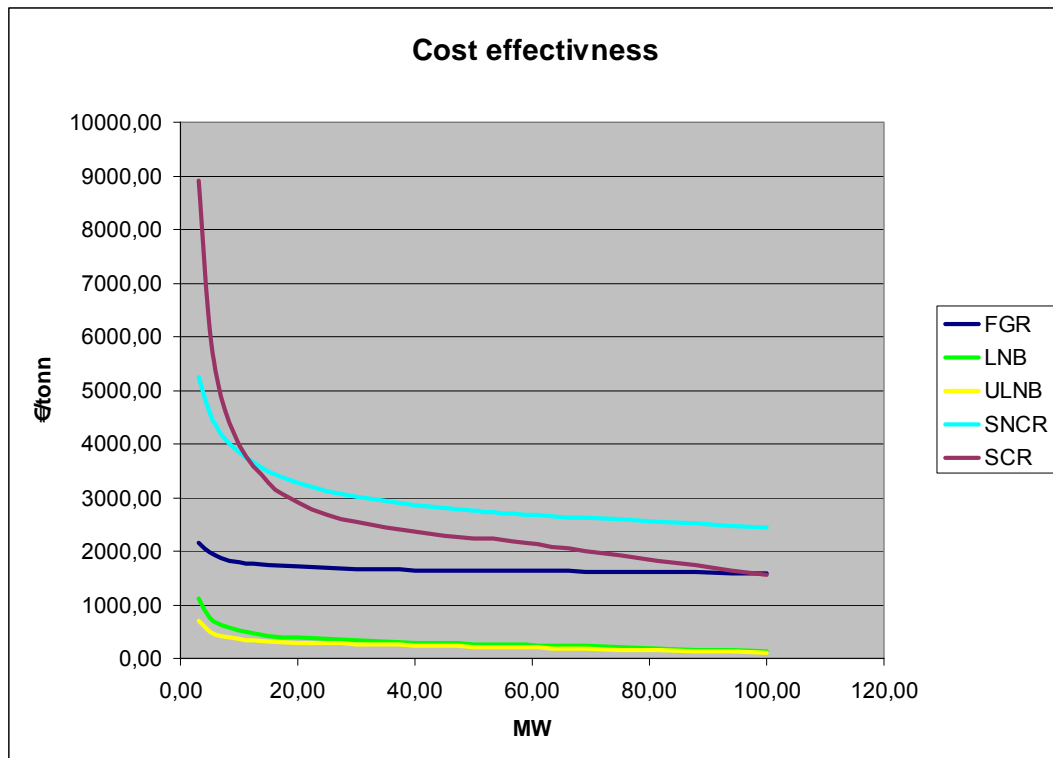


Figura 40 Costo per tonnellata di NOx rimossa

# Capitolo 5

## Applicazione a due surriscaldatori di vapore

---

Si passa ora allo studio di due casi pratici, uno presentato in questo capitolo, l'altro nel successivo.

Si procederà partendo da una descrizione degli impianti, facendo poi considerazioni relative all'applicabilità dell'una o dell'altra tecnica in base a obiettivi ambientali ed economici.

I limiti perseguiti risultano ben inferiori a quelli delle normative, questo per mantenere gli impianti nei limiti futuri senza dover fare delle modifiche in corso d'opera

### 5.1 Descrizione dell'impianto e del processo

Il primo forno preso in considerazione è uno Steam superheater, cioè un forno dedicato al surriscaldamento del vapore, già operativo.

L'impianto in particolare è formato da 2 unità, ognuna con una potenza termica di 47.5 MW con camino e preriscaldatore d'aria (APH, air pre-heater) in comune.

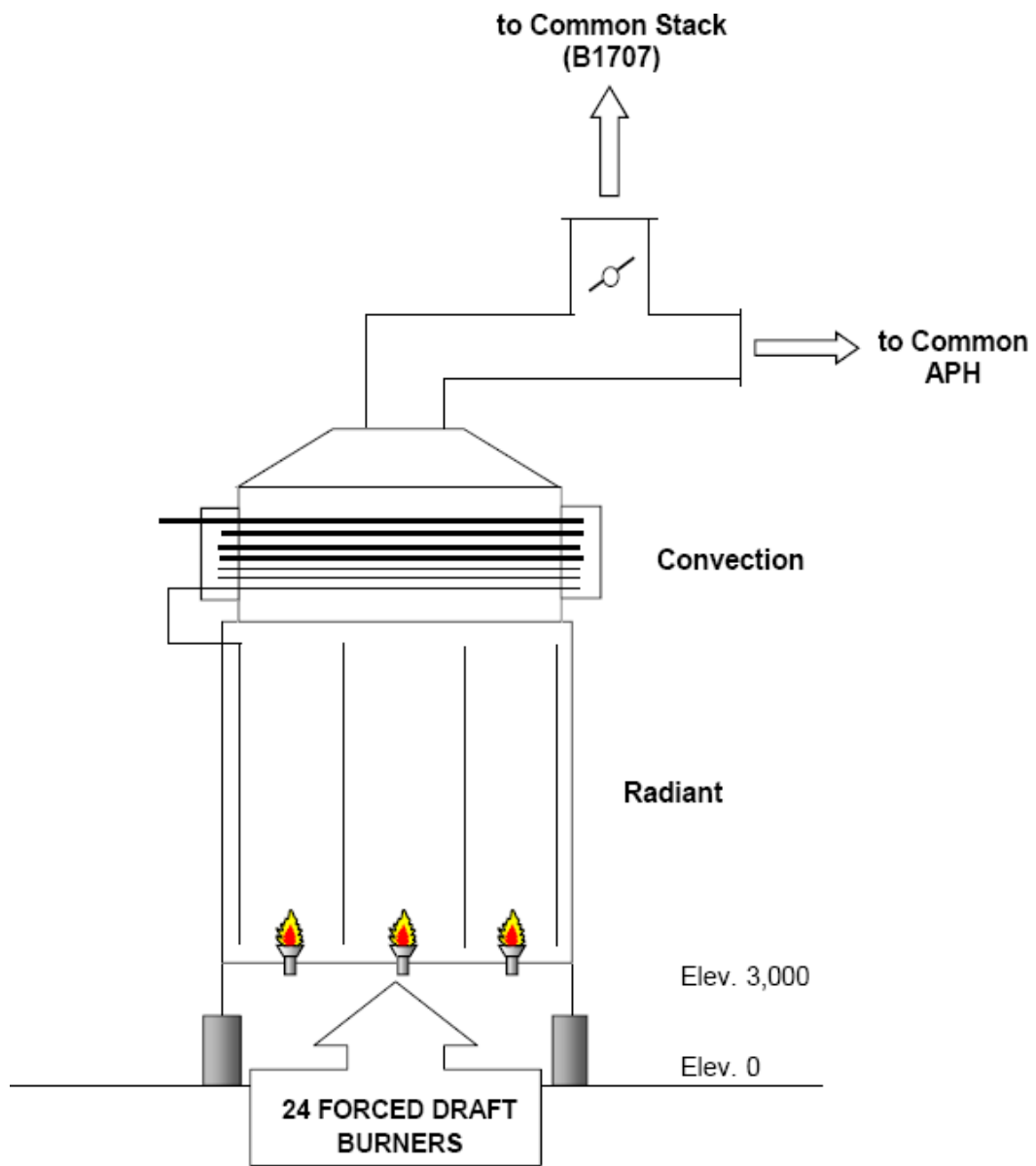
L'obiettivo è di ottimizzare l'abbattimento delle emissioni di  $\text{NO}_x$  sotto i 10 ppm @ 3% $\text{O}_2$ ; gli  $\text{SO}_x$  non sono presi in considerazione in quanto viene impiegato un fuel senza zolfo.

I due forni sono dotati sia della camera radiante che di quella convettiva e di 24 bruciatori ciascuno, si rimanda all'Allegato B per tutte le specifiche tecniche che verranno utilizzate di seguito.

**Tabella 15 Composizione combustibile: media, con percentuale di idrogeno massima e con percentuale di carbonio massima**

FUEL CHARACTERISTICS:											
GAS TYPE		Average	GAS TYPE		Max H <sub>2</sub>	GAS TYPE		Max C <sub>3</sub>			
LHV,		33,540	kJ/Nm <sup>3</sup>	LHV,	28,895	kJ/Nm <sup>3</sup>	LHV,	52,835	kJ/Nm <sup>3</sup>		
HHV,		-	kJ/Nm <sup>3</sup>	HHV,	-	kJ/Nm <sup>3</sup>	HHV,	-	kJ/Nm <sup>3</sup>		
PRESS. @ B.L.,		2 / 2.6 / 3.8	barg	PRESS. @ B.L.,	2 / 2.6 / 3.8	barg	PRESS. @ B.L.,	2 / 2.6 / 3.8	barg		
TEMP. @ BURNER,		15 / 25 / 35	°C	TEMP. @ BURNER,	15 / 25 / 35	°C	TEMP. @ BURNER,	15 / 25 / 35	°C		
MOLECULAR WGHT:		14.7		MOLECULAR WGHT:	12.1		MOLECULAR WGHT:	24.6			
COMPOSITION		Molar %		COMPOSITION		Molar %		COMPOSITION		Molar %	
CO <sub>2</sub>		-		CO <sub>2</sub>		-		CO <sub>2</sub>		-	
CO		-		CO		-		CO		-	
S		-		S		-		S		-	
H <sub>2</sub> S		-		H <sub>2</sub> S		-		H <sub>2</sub> S		-	
SO <sub>2</sub>		-		SO <sub>2</sub>		-		SO <sub>2</sub>		-	
N <sub>2</sub>		-		N <sub>2</sub>		-		N <sub>2</sub>		-	
O <sub>2</sub>		-		O <sub>2</sub>		-		O <sub>2</sub>		-	
H <sub>2</sub> O		-		H <sub>2</sub> O		-		H <sub>2</sub> O		-	
H <sub>2</sub>		12.00		H <sub>2</sub>		30.00		H <sub>2</sub>		3.20	
CH <sub>4</sub>		86.00		CH <sub>4</sub>		68.40		CH <sub>4</sub>		64.60	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1.20		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.90		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		0.90	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.40		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		0.30		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		30.00	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.10		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.10		C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		0.70	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		-		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		-		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>		0.20	
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		-		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		-		C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		-	
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		-		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		-		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>		-	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		-		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		-		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>		-	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		-		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		-		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		-	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.30		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.30		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		0.30	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		-		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		-		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		0.10	
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		-		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		-		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		-	





Heater section	Height (mm)	Diam/Width (mm)	Length (mm)
RADIANT	8500	8400	13250
CONVECTION	3800	3400	9200

Figura 41 Sketch preliminare e relative dimensioni

Il processo è volto a riscaldare una corrente di vapore di 250000 kg/h che entra a una temperatura di 344°C e di portarla a 570°C, la pressione all'ingresso è di 110 bar con una densità di 53 kg/m<sup>3</sup> mentre in uscita le condizioni sono pressione 108 bar e densità 29 kg/m<sup>3</sup>.

Lo scambio termico avviene principalmente per convezione forzata, il fluido di processo entra dalla zona convettiva dove scambia calore a un  $\Delta T^\circ$  basso questa zona è formata da fasci di tubi posti trasversalmente al flusso dei gas combusti, fonte del calore.

Successivamente si passa nella zona radiante dove è presente la fiamma dei bruciatori, qui avviene lo scambio per irraggiamento, che è quello predominante.

Le emissioni medie di NO<sub>x</sub> sono pari a 100 mg/Nm<sup>3</sup> pari a circa 55 ppmv durante le condizioni operative standard, e di 130 mg/Nm<sup>3</sup> (70 ppmv) al minimo, garantite dal produttore dei bruciatori.

L'obiettivo è portare gli NO<sub>x</sub> sotto la soglia dei 10 ppmv; si dovrà quindi raggiungere un'efficienza di abbattimento dell' 82% durante il funzionamento normale, al minimo invece dovrà superare l' 86% .

Per quanto riguarda gli SO<sub>x</sub>, il combustibile non presenta zolfo al suo interno in quanto la raffineria presenta al suo interno un impianto di idrodesolfurazione dei gas, non è dunque necessario applicare nessun altro accorgimento in quanto risultano nulle le emissioni di questi inquinanti.

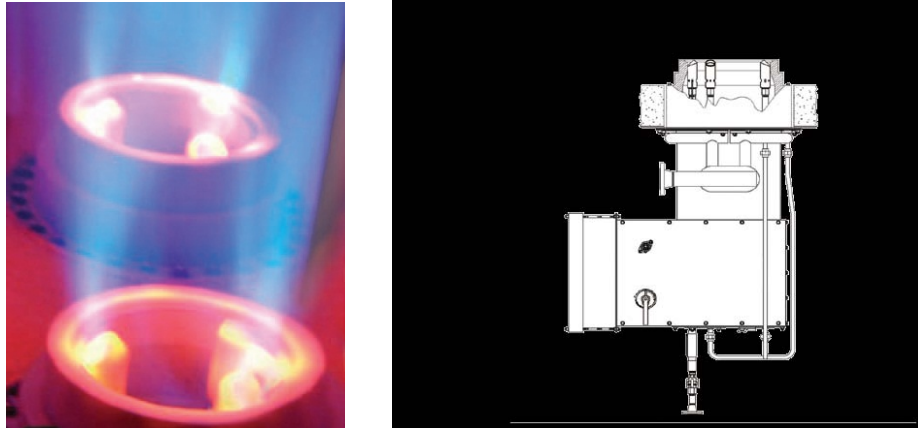
## **5.2 Fattibilità progettuale per l'abbattimento degli NO<sub>x</sub>**

Per prima cosa si ipotizza un'efficienza di abbattimento media necessaria dell'85 % , in questo modo in condizioni operative standard, tipo di funzionamento per la maggior parte del tempo, si è sicuramente sotto il limite di 10 ppmv; al minimo invece si supereranno leggermente i limiti ma per poco tempo e quindi sulla media delle emissioni si riesce a rimanere entro gli obiettivi preposti.

Con riferimento alle tecniche descritte nel Capitolo 2 e tenendo conto che il forno è già operativo, si passa ad analizzare l'applicabilità in termini di design dei vari accorgimenti.

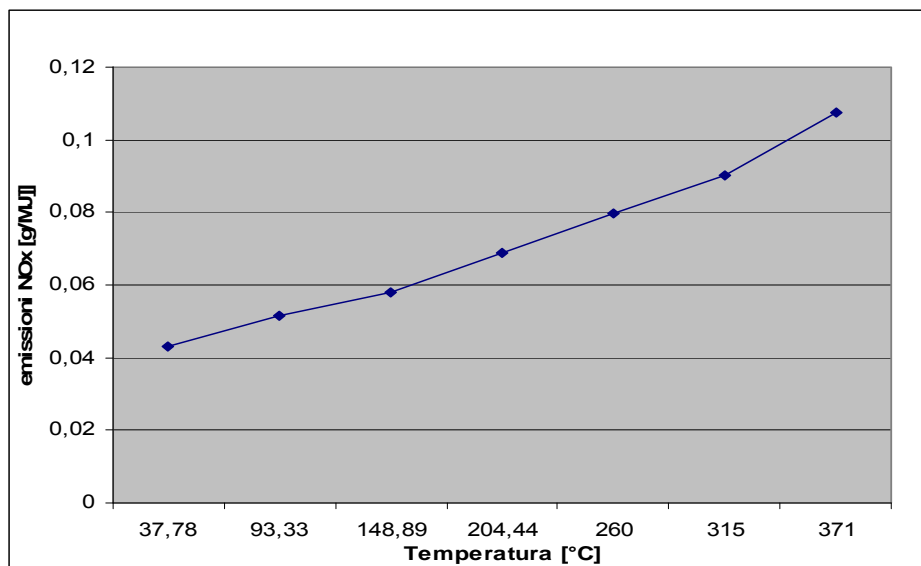
### **5.2.1 Misure primarie**

Il forno è già equipaggiato con ultra-Low NO<sub>x</sub> burners, a fiamma circolare, che presentano al loro interno sia il ricircolo dei gas combusti che lo staging dell'aria, di conseguenza la produzione di thermal NO<sub>x</sub> non è ulteriormente riducibile con la sostituzione dei bruciatori.



**Figura 42 Bruciatore: fiamma e disegno tecnico**

I bruciatori lavorano con un eccesso d'aria del 10 % e una temperatura di ingresso dell'aria comburente pari a 357 °C grazie alla presenza dell' APH. L'eccesso di ossigeno è dunque pari al 2,1%, minimo accettabile per avere completa combustione, non si può quindi ridurre ulteriormente l'eccesso d'aria. Si può quindi pensare di andar a ridurre la temperatura dell'aria in ingresso, come si nota dalla seguente figura una riduzione fino a circa 170°C dimezza la formazione di thermal NO<sub>x</sub>, questo però a scapito dell'efficienza. Quest'ultima risulta pari al 93%, con una temperatura di ingresso aria di 170 °C questa scende al 83 %



**Figura 43 Andamento emissioni in funzione della temperatura di ingresso dell'aria**

Si può optare per un leggero abbassamento della temperatura di ingresso dell'aria comburente a valori intorno ai 260 °C onde non andar a inciuciare troppo

l'efficienza del processo e andando altresì a ridurre la produzione di NO<sub>x</sub> di circa il 15 %.

Ciò significa che entrambi i forni vedranno abbassarsi le emissioni da 55 ppm a 46,75 nel caso di design e da 70 ppm a 59,5 al minimo.

Ridurre questa temperatura porta a maggiori consumi (devo scaldare aria più fredda) e ad una peggiore combustione nel complesso, a fronte di una riduzione di NO<sub>x</sub> non elevata e in ogni caso non sufficiente a soddisfare i limiti prefissati; in generale applicare misure primarie ad un forno equipaggiato con bruciatori Ultra-low NO<sub>x</sub> non risulta conveniente.

### **5.2.2 Misure secondarie**

Deciso la non applicabilità di ulteriori misure primarie ci si concentra sull'installazione di un sistema che purifichi i gas di scarico a combustione avvenuta.

Si comincia analizzando il sistema SNCR, il quale presenta 3 criticità principali:

- per prima cosa l'installazione delle lance per l'ammoniaca all'interno della camera di combustione richiederebbe di praticare dei fori nel refrattario e nel guscio esterno, inoltre si dovrebbe andare a modificare il posizionamento dei tubi della zona radiante. Si capisce come una soluzione del genere sia più indicata per un forno in fase di progetto in cui questi accorgimenti si possono studiare a priori. Tutto ciò è fattibile solo a forno spento, il che significa tenere il processo fermo per tanto tempo, cosa non sempre possibile in una raffineria.
- In secondo luogo le lance devono essere posizionate ad una certa distanza dalla fiamma (circa 1,5 m) e devono altresì iniettare il reagente in modo da permettere un determinato tempo di contatto tra questo e i gas combusti, detto tempo di residenza.
- Le temperature che devono essere sufficientemente alte e perdurare per un tempo consono.

La cinetica della reazione necessita di un tempo di residenza, alle temperature consone, che va dai 2 ai 4 secondi. Si analizza ora se questi tempi sono compatibili con la camera di combustione del forno in oggetto.

La temperatura in camera di combustione è pari a 900°C e di circa 850°C nella bare zone, zona composta dalle prime file della convettiva, in cui però lo scambio termico è ancora ad alta temperatura (i tubi non sono infatti alettati come i successivi); si assume quindi che la reazione ammoniac-gas combusti avvenga anche in questo tratto di convettiva; in realtà per allargare il range di temperature fino ai 700 °C bisognerebbe spruzzare idrogeno in aggiunta all'ammoniaca.

Note le dimensioni della camera radiante e di quella convettiva e nota la portata massica di gas combustibili si possono trovare le velocità, in modo da verificare che lo spazio a disposizione sia sufficiente.

**Tabella 16 Calcolo velocità gas combustibili**

	<b>Camera radiante</b>	<b>Camera convettiva</b>
larghezza[m]	8,4	3,4
lunghezza[m]	13,25	9,2
sezione [m <sup>2</sup> ]	111,3	31,28
portata fumi [kg/s]	20,08	20,08
Pressione [Pa]	101325	101325
Massa molare	27	27
R [J K <sup>-1</sup> kmol <sup>-1</sup> ]	8314	8314
T [°C]	900	850
T[K]	1173	1123
ρ [kg/m <sup>3</sup> ]	0,365618234	0,293015504
velocità [m/s]	<b>0,493447209</b>	<b>2,19081832</b>

Come detto sopra le lance sono a 1,5 metri di distanza dalla fiamma la quale si sviluppa per 5,5 metri lungo la camera radiante (dato di design del costruttore dei bruciatori); con buona approssimazione della realtà si fa iniziare la reazione in corrispondenza delle lance in quanto prima è presente un mescolamento della durata di circa 1 secondo in cui i reagenti si mettono nelle condizioni ottimali per l'attivazione della reazione.

Sommando altezza di fiamma e distanza lance da essa poniamo l'inizio reazione a 7 metri dal pavimento, ciò significa che nei restanti 1,5 metri abbiamo un tempo di residenza di 3 secondi.

Per questo forno la bare zone è composta da 3 file di tubi, con diametro di 114 mm. Le curve tra una fila e l'altra sono inclinate a 45° e hanno una lunghezza pari al doppio del diametro, si trova dunque trovare la distanza tra due "centro tubi" che risulta

$$distanza = \sqrt{228^2 - 114^2} = 197,9 \text{ mm}$$

La bare zone è quindi di circa :

$$199 \times 2 + 114 = 510 \text{ mm} = 0,5 \text{ metri.}$$

Ciò significa che i gas in questa zona persistono per 0,25 secondi circa.

Il tempo di residenza è quindi un requisito soddisfatto per l'applicabilità di questa tecnologia al presente forno, è tuttavia vero che la criticità del tempo di residenza non permette di affermare in modo assoluto che si avranno i livelli di abbattimento desiderati e un moderato ammonia slip, le efficienze di abbattimento non superano infatti il 50 % .

Sicuramente dal punto di vista progettuale questa soluzione si presta meglio per forni di nuova costruzione e non per l'adattamento di vecchie unità.

In ogni caso, anche pensando di andare a sommare le due misure precedentemente descritte, si potrà raggiungere un'efficienza di abbattimento, in condizioni ottimali, di al massimo il 70% che porterebbe le emissioni a circa 16,5 ppm a pieno carico, che significa 33 ppm al camino.

Si ricorda che al minimo le emissioni base sono di 70 ppm e che le temperature in camera di combustione sono più basse con conseguente velocità di reazione minore: l'efficienza di abbattimento totale andrà quindi a diminuire intorno al 45 %, con emissioni nell'ordine dei 38,5ppm.

Da queste considerazioni si può dire con certezza che questa misura non è sufficiente per raggiungere i limiti preposti.

Rimane dunque da analizzare l'ultima soluzione, il sistema SCR.

Le due criticità presenti nell'SNCR non sussistono in quanto il sistema è esterno al forno: una volta progettato e installato si dovranno semplicemente unire i condotti che dal camino prelevano i fumi e dall'SCR li riportano nel camino, cosa fattibile in quanto è sempre presente un condotto di by-pass.

L'efficienza del sistema SCR dipende molto dal tipo di catalizzatore impiegato, dalla temperatura dei fumi e dalla quantità di NO<sub>x</sub> da eliminare.

Vista la temperatura di 410°C si opta per un catalizzatore honeycomb al Titanio, Vanadio e tungsteno che garantisce un'efficienza di abbattimento del 90 %.

Essendo il camino in comune anche l'SCR sarà un'unità unica che andrà a trattare la corrente di gas combusti totale; per prima cosa bisogna scegliere il posizionamento rispetto all' APH, cioè il sistema (scambiatore) di preriscaldamento dell'aria comburente.

La temperatura dei fumi in ingresso APH è pari a 410 °C, se si posizionasse l'SCR in prossimità dell'ingresso si andrebbe a lavorare a buone temperature, con una conseguente diminuzione delle dimensioni del catalizzatore.

L'altra opzione è di installare il reattore a valle dell'APH, questa soluzione risulta meno complicata dal punto di vista dell'installazione, in quanto l'uscita dell'APH è ad altezza terreno il che riduce notevolmente l'entità della struttura di supporto, per contro le temperature basse che si ritrovano necessitano di un catalizzatore di tipo pelletized di notevoli dimensioni ( si ricorda che il volume del catalizzatore, a parità di portata dei fumi, aumenta con il diminuire della temperatura).

## 5.3 Valutazione economica e scelta finale

Per quanto riguarda la diminuzione dell'aria comburente il costo di investimento è praticamente nullo in quanto è sufficiente introdurre dell'aria più fredda prima dell'immissione in camera.

Si tratta dunque di aggiungere un condotto, che per effetto venturi doserà in automatico l'esatta quantità d'aria (i bruciatori sono forzati, quindi la pressione all'interno del condotto dell'aria comburente è definita da essi. Con un opportuno diametro l'input di aria fresca si mantiene proporzionale a quello di calda in modo da mantenere la temperatura costante)

Alternativamente si può andar a modificare l'APH in modo che ceda meno calore all'aria.

I costi di esercizio sono nulli, salvo fatto per la spesa maggiore di carburante dovuta all'efficienza diminuita.

Il sistema SCR risulta invece economicamente impegnativo. I costi di investimento variano molto con il tipo di catalizzatore, in questo caso si opta per un catalizzatore al titanio-vanadio-tungsteno del tipo honeycomb che, nonostante risulti il più costoso, ha le performance migliori soprattutto dal punto di vista della longevità.

Si opta dunque per l'installazione di un sistema SCR completo in tutte le sue parti, il costo di investimento risulta pari a circa 750.000 €, questa cifra cambierà ovviamente a seconda del fornitore e delle specifiche dettate dal cliente; si ricorda che le voci principali di costo sono l'impianto per l'ammoniaca che costa circa 350.000 € e l'impianto De-NO<sub>x</sub> vero e proprio che ha un onere di circa 250.000 €.

I costi operativi per l'impianto SCR sono quelli presentati nel capitolo 4, cioè la sostituzione del catalizzatore, il consumo di elettricità per il ventilatore indotto e il consumo di ammoniaca e risultano pari a circa 400.000 €.

Nell'allegato C viene presentato il risultato del modello economico.

Il costo per gli NO<sub>x</sub> rimossi è di 1546 €/tonn, presa un'emissione di 321 tonnellate all'anno e un costo annualizzato pari a circa 500.000 €.

Per quanto riguarda il lay-out il reattore verrà posizionato prima dell'ingresso nell'APH in configurazione verticale up-down( i gas entrano dall'alto e poi scendono) con un layer di catalizzatore e un layer libero per quando si andrà a sostituire il catalizzatore.

La griglia verrà installata circa 8 metri prima del reattore in modo da permettere un buon miscelamento tra le due correnti, che verrà migliorato con l'installazione di un mixer statico appena dopo la griglia.

La scelta per il reagente ricade su ammoniaca liquida in soluzione acquosa al 25% stoccata in un serbatoio da 30 m<sup>3</sup>.

Tabella 17 risultato modello SCR per lo i due surriscaldatori

<b><i>total cost:</i></b>	<b>723.171</b>
<b><i>recovery capital</i></b>	<b>84943,45</b>
<b><i>operative cost</i></b>	<b>412934,50</b>
<b><i>maintanance cost</i></b>	<b>19887,21</b>
<b><i>annualized cost</i></b>	<b>517765,17</b>



# Capitolo 6

## Applicazione a un Crude oil heater

---

### 6.1 Descrizione dell'impianto e del processo

Questo forno è un “crude-oil heater”, la sua funzione principale è scaldare il greggio prima di mandarlo alla torre di distillazione dove verranno separati i vari prodotti (nafta,kerosene,benzina,diesel,ecc); inoltre, per aumentare l'efficienza complessiva, ha il compito di surriscaldare una portata di vapore.

Il processo fornisce al fluido 24 MW, mentre il surriscaldatore impiega 280 kW.

Il greggio entra a una temperatura di 199 °C e pressione 14.5 bar ed esce a 335°C e 2.9 bar mentre il vapore entra a 150°C e 3bar per uscirne a 340°C e 2,9 bar.

In questo caso i bruciatori sono del tipo dual fuel, possono funzionare cioè sia a natural gas che a olio combustibile, in quest'ultima modalità è dove si avranno le maggiori emissioni con la comparsa anche dello zolfo che ,anche se in piccole quantità, è sempre presente in un combustibile liquido.

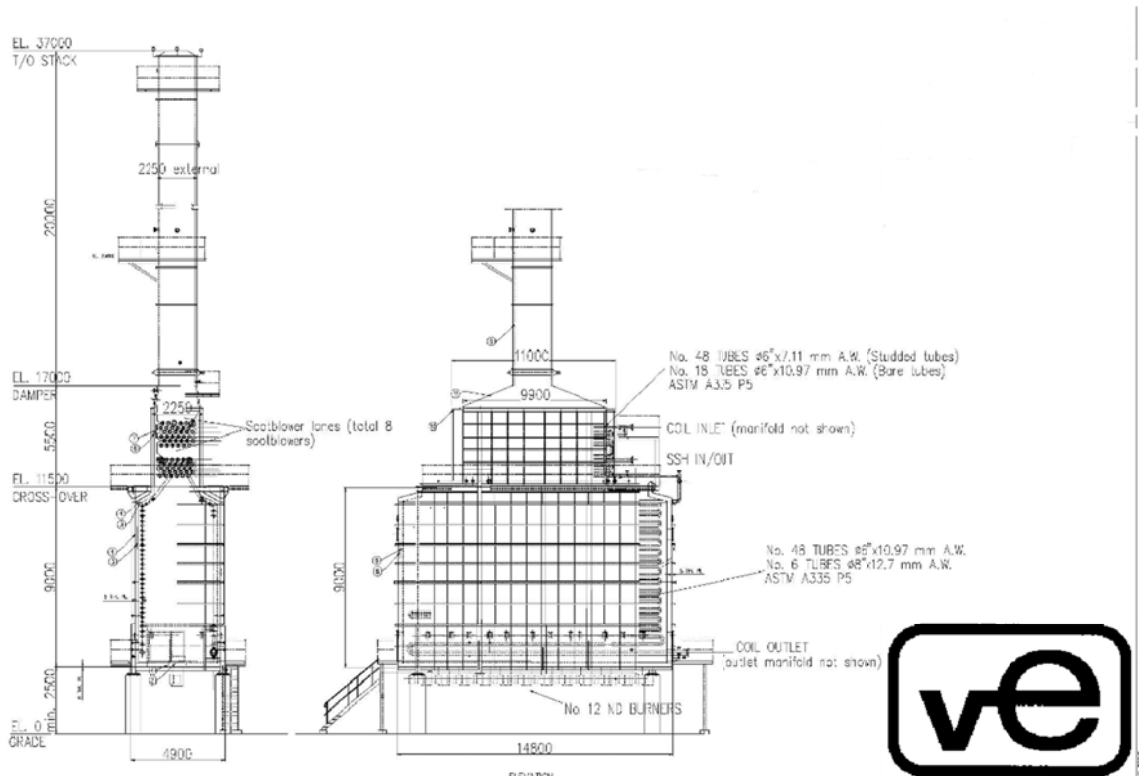
Tabella 18 composizione dell'olio combustibile

COMPOSITION	Molar %
Sulfur (% wt)	0,265- 0,5
Vanadium (wt.ppm max)	1,270
Nickel (wt.ppm)	10,380
Ash	0,020
Sodium	2,550
Iron (mg/kg)	6,700
Copper (mg/l)	0,090
Calcium (ppm)	4,620
CCR	3,500
water ( %vol)	< 0,05
Basic sediment & water	max 0,1

L'obiettivo è di ottimizzare l'abbattimento delle emissioni di NO<sub>x</sub> sotto i 10 ppm @ 3%O<sub>2</sub> e quelle di SO<sub>x</sub> sotto i 50 ppm.

Il forno presenta la camera radiante più quella convettiva, ed è equipaggiato con 12 bruciatori, si rimanda all'allegato D per tutte le specifiche tecniche che verranno utilizzate per la trattazione seguente.

Uno sketch di massima è riportato di seguito.



**Figura 44 Sketch preliminare del crude oil heater**

Le emissioni massime di NO<sub>x</sub> calcolate nel caso di fuel-gas sono pari a 250 mg/Nm<sup>3</sup> pari a circa 122 ppmv, durante il funzionamento a fuel oil invece si arriva fino a 500 mg/Nm<sup>3</sup> (212 ppmv)

L'obiettivo è portare gli NO<sub>x</sub> sotto la soglia dei 10 ppmv; si dovrà quindi raggiungere un'efficienza di abbattimento dell' 95% nel caso di funzionamento a fuel oil.

I bruciatori previsti sono dei Low-NO<sub>x</sub>, a fiamma circolare con staged air; sono del tipo dual fuel appunto perché possono bruciare sia olio che gas.



**Figura 45 Fiamma del bruciatore**

Per quanto riguarda lo zolfo esso rappresenta lo 0,265-0,5 % in peso del combustibile, si suppone che esso passi stechiometricamente nei fumi, la sua quantità varierà dai 140ppm ai 260 ppm.

Importante per la scelta del catalizzatore è conoscere la quantità di  $\text{SO}_3$  che viene prodotta dall'ossidazione della  $\text{SO}_2$ ; si assume il tasso di trasformazione pari al 10%. La  $\text{SO}_3$  è pericolosa alle basse temperature in quanto se sono sotto una certa soglia da vita a condense acide  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Le emissioni di  $\text{SO}_3$  risultano quelle da tabella.

**Tabella 19 emissioni di  $\text{SO}_3$**

	[mg/Nm <sup>3</sup> ]		ppm,wt
min	16,5	min	13,9
max	31,1	max	26,3

## **6.2 Fattibilità progettuale per l'abbattimento degli $\text{NO}_x$**

Per arrivare agli abbattimenti richiesti si dovrà raggiungere un'efficienza del 95%, si capisce dunque che bisognerà trovare una combinazione di misure per abbattere gli  $\text{NO}_x$  di questo fattore.

Si utilizzano come emissioni al camino le specifiche dei bruciatori in quanto il forno è di nuova progettazione, non si conoscono quindi le emissioni reali.

### **6.2.1 Misure primarie**

Per abbattere in modo soddisfacente le emissioni di  $\text{NO}_x$  già dalla combustione ed essendo questa una valutazione di fattibilità e non economica, equipaggiare il forno con Ultra low- $\text{NO}_x$  burners è l'ipotesi più allettante.

I bruciatori presentano un diametro di 690 mm, 2,2 MW di calore rilasciato e sono distribuiti in un'unica fila lungo i 14800 mm della camera radiante; ciò significa che sono distanziati di circa 540 mm l'uno con l'altro.

I bruciatori ULNB presi in considerazione presentano un ingombro che varia dai 711 mm ai 990 mm in base alla potenzialità.

I LNB rilasciavano in totale 26,4 MW e anche i nuovi dovranno mantenere questo valore.

Siccome non è possibile variare le dimensioni della camera radiante, in quanto già ottimizzata per il processo, si è diminuito il numero di ULNB aumentandone la singola potenzialità ottimizzando le due funzioni obiettivo cioè l'ingombro e il calore rilasciato.

In prima ipotesi scegliamo un bruciatore di classe 11 che presenta un ingombro di 736 mm; ciò significa che al massimo potrò posizionare 8 bruciatori; questa classe di bruciatori ha però un calore rilasciato massimo di circa 2 MW, non si raggiunge dunque la potenzialità totale necessaria.

Passiamo dunque ad una configurazione a 7 bruciatori da 4 MW, cioè di classe 14. Questo bruciatore ha una dimensione di 812 mm e quindi il vincolo d'ingombro è anch'esso verificato. Il problema nasce con l'altezza della fiamma in quanto aumentando la potenzialità dei bruciatori essa si allunga.

Un bruciatore da 4 MW ha in media una fiamma alta 9 metri, incompatibile con l'altezza della camera radiante.

Cercando tra altri produttori di bruciatori il problema che si presenta è sempre questo, non è quindi progettualmente fattibile installare dei bruciatori ULNB in quanto bisognerebbe alzare la radiante di almeno 3 metri, con tutte le variazioni di parametri di processo che ciò si porta dietro.

Sottolineando che i bruciatori effettuano già il fuel and air staging, che l'eccesso d'aria è già al minimo e che non è previsto un preriscaldamento dell'aria, si passa ad analizzare l'applicabilità di un ricircolo dei gas combusti esterno.

Questa soluzione è fattibile e presenta solo l'aggiunta di un condotto che dall'inizio del camino spilla una certa quantità di gas combusti e li porta nei pressi del bruciatore dove si mischieranno con l'aria comburente; per quanto discusso nel capitolo precedente, l'introduzione di gas troppo caldi potrebbe portare ad un aumento dei thermal  $\text{NO}_x$ ; i gas combusti riciccolati però vanno a migliorare l'efficienza. Per ovviare a questo inconveniente si può pensare di andar a raffreddare i gas combusti prima di reintrodurli in camera di combustione: vista la presenza di un surriscaldatore di vapore si può pensare di far avvenire lo scambio tra queste due correnti. In questo modo riduco la produzione di  $\text{NO}_x$  dovuta ai gas

in ingresso caldi e vado a migliorare l'efficienza del processo utilizzando questo calore per preriscaldare il vapore.

Per effettuare il ricircolo bisognerà provvedere ad un ventilatore indotto per richiamare i fumi.

Questa tecnologia risulta quindi applicabile, anche se generalmente utilizzata su forni già esistenti, e porta i nostri valori di NO<sub>x</sub> a 91 ppm per il fuel gas e 159 ppm per il fuel oil, questo in virtù della sua efficienza di abbattimento del 30% con un ricircolo dei gas di circa il 35 %.

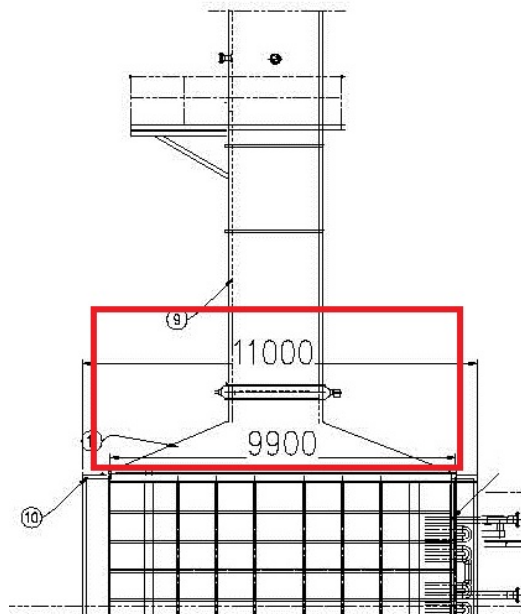
### **6.2.2 Misure secondarie**

Anche in questo caso l'unica soluzione è l'impianto SCR in quanto l' SNCR presenta una riduzione del 75% massima, durante il funzionamento a fuel oil non si riuscirebbero a mantenere le emissioni nei limiti preposti ma si arriverebbe a 37 ppm; inoltre il fatto di avere una camera rettangolare e non cilindrica complicherebbe ancor di più l'installazione del sistema.

Essendo il forno ancora in fase di progettazione di può scegliere la soluzione costruttiva più funzionale: posizionare il reattore o tra la zona radiante e quella convettiva o tra questa e il camino.

Posizionare il reattore all'uscita della camera radiante risulta difficilmente applicabile in quanto i condotti di processo dovrebbero essere spostati e si andrebbe a lavorare a temperature nell'intorno degli 820 °C con la necessità di utilizzare un catalizzatore del tipo high temperature.

Si opta dunque per un posizionamento tra l'uscita della convettiva e il camino dove la temperatura di 352°C risulta ottimale.



**Figure 46** Possibile zona per l'installazione dell' SCR

Alternativamente per non andare a modificare la struttura del forno si possono installare dei condotti in uscita-entrata dal camino in modo da avere l'impianto a se stante. Questa soluzione presenta dei vantaggi fondamentali e cioè di permettere il by-pass dell' SCR in caso di fermo impianto, inoltre semplifica le operazioni di sostituzione del catalizzatore.

Si opta per questa soluzione in quanto la scelta del sistema SCR è fortemente condizionata dalla quantità di SO<sub>2</sub> che può trasformarsi in sale d'ammonio; quando si scende sotto il punto di rugiada avviene questa trasformazione e il catalizzatore si impacca; questa condizione avviene quando le temperatura sono minori di quelle di design: ecco spiegata la necessità del by-pass che permette di non far arrivare i fumi freddi al catalizzatore.

Un altro motivo per cui la soluzione del reattore non integrato nel forno risulta migliore deriva dal fatto che ,come spiegato nei capitoli precedenti, è necessaria una buona miscelazione tra i fumi e l'ammoniaca, cosa che avviene meglio all'interno di un condotto soprattutto se si provvede all'installazione di un mixer statico.

### 6.3 Abbattimento degli SO<sub>x</sub>

Si è visto come nei forni le emissioni di SO<sub>x</sub> non rappresentino una problema soprattutto se il combustibile utilizzato è gas privo o con basso tenore di zolfo, tuttavia in questo caso la presenza di un combustibile liquido fa sì che si abbiano delle quantità di SO<sub>x</sub> al camino.

Il combustibile liquido che viene impiegato non subisce trattamenti primari, si pensa dunque ad una desolforazione del combustibile come prima misura per diminuire lo zolfo.

Si opta per il sistema di ossidodesolforazione che raggiunge efficienze di riduzione nell'ordine del 90% il che vuol dire portare il contenuto di zolfo all'interno del combustibile sotto lo 0,05 % in peso.

Ciò si traduce in una quantità di SO<sub>x</sub> allo scarico inferiore ai 20 ppm.

Andando ad analizzare le soluzioni possibili fra le misure secondarie non si può giustificare un impianto per la desolforazione, da un lato per il costo dall'altro per le piccole quantità in gioco.

Per questo motivo l'unica via percorribile è quella di convogliare tutti i gas di scarico della raffineria ad un unico impianto di desolforazione; per le finalità di questa trattazione non si va a considerare questo tipo di soluzione, pertanto non viene installato nessun impianto secondario per la rimozione degli SO<sub>x</sub> mentre si rende necessario l'impianto di ossido desolforazione.

### 6.4 Valutazione economica e scelte finali

Per quanto riguarda il ricircolo dei gas esterni si avrà un costo d'investimento contenuto, che si aggira intorno ai 55.000 € mentre il costo per l'elettricità sarà pari a 15.000€/anno. Di seguito i risultati del modello mentre si rimanda all'allegato E per il resto dei calcoli.

Tabella 20 Risultato modello FGR per il crude oil

<b>total cost:</b>	<b>54.625</b>
<b>recovery capital</b>	<b>6416,2</b>
<b>operative cost</b>	<b>31268,6</b>
<b>maintenance cost</b>	<b>1502,1</b>
<b>annualized cost</b>	<b>39187,1</b>

Il sistema SCR risulta invece economicamente impegnativo. I costi di investimento variano molto con il tipo di catalizzatore, in questo caso si opta per un catalizzatore al titanio-vanadio-tungsteno del tipo honeycomb che, nonostante risulti il più costoso, ha le performance migliori soprattutto dal punto di vista della longevità.

La modellazione restituisce queste informazioni:

**Tabella 21 Risultato modello SCR per il crude oil**

<b><i>total cost:</i></b>	<b>584.312</b>
<b><i>recovery capital</i></b>	<b>68633,02</b>
<b><i>operative cost</i></b>	<b>209919,37</b>
<b><i>maintanance cost</i></b>	<b>16068,56</b>
<b><i>annualized cost</i></b>	<b>294620,97</b>

Nell'allegato E viene presentato il risultato del modello economico sviluppato e le relative formule.

Il costo totale, che comprende sia il contributo dell' SCR che quello dell' FGR, per gli NO<sub>x</sub> rimossi è di 3.200 €/tonn, presa un emissione di 100 tonnellate all'anno e un costo annualizzato pari a circa 330.000 €.

Per quanto riguarda il lay-out Il reattore verrà posizionato a livello del pavimento del forno, in posizione verticale down-up. Anche in questo caso si opta per un layer unico, più uno libero che permette la sostituzione durante il normale funzionamento del forno senza bisogno di shut-down.

La scelta per il reagente ricade su ammoniaca liquida in soluzione acquosa al 25% stoccata in un serbatoio da 30 m<sup>3</sup> le cui specifiche sono riportate nell'allegato ashdf assieme a quelle del vaporizzatore (vaporizzatore e serbatoio sono gli stessi del precedente caso).



# CONCLUSIONI

---

Il presente lavoro ha percorso le tappe fondamentali dell'inquinamento partendo dai meccanismi di formazione degli inquinanti e dai loro effetti sull'uomo, passando per l'analisi delle tecnologie attualmente a disposizione per diminuirli, per arrivare all'applicazione nello specifico settore dei forni di processo.

Per quanto riguarda gli ossidi di azoto si è visto come si possa agire preventivamente andando a modificare la combustione per evitare di produrne oppure con impianti appositi per la pulizia dei gas di scarico che sfruttano un reagente (ammoniaca).

La presenza di ossidi di zolfo viene contrastata anch'essa con sistemi di post trattamento che sfruttano un reagente (principalmente calce, alternativamente il problema viene fronteggiato eliminando lo zolfo dal combustibile con processi biochimici.

Nel mondo dei forni si è constatato come le più recenti tecnologie per la rimozione di NOx vengano applicate solo in zone dove sono presenti limiti di legge molto stringenti.

Attualmente l'utilizzo di bruciatori che permettono un controllo della combustione estremo (ULNB) risulta la via più economica e semplice per rimanere all'interno dei limiti.

Il fatto di poter effettuare staged air e staged fuel , ricircolo interno dei gas di scarico e basso eccesso d'aria semplicemente con un bruciatore Ultra Low-NOx rende la tecnologia SCR ancora troppo costosa per pensare ad un suo utilizzo sistematico.

L'unica problematica riscontrata è relativa ad un eventuale sostituzione dei bruciatori su forni già esistenti: gli ULNB sono ingombranti rispetto ai normali bruciatori e quindi il loro numero all'interno della camera deve essere minore con l'eventualità di non riuscire a raggiungere la potenzialità necessaria; inoltre le dimensioni della fiamma sono maggiori il che può causare un avvicinamento di questa ai tubi con problemi di surriscaldamento.

Facendo riferimento ai due impianti presi in analisi, si è visto come il sistema SCR sia l'unica soluzione percorribile quando le emissioni richieste al camino devono essere contenute il più possibile; per il futuro lo sviluppo di catalizzatori più performanti e a costi più contenuti permetteranno di impiegare questa tecnica su larga scala.

Il punto critico di questa tecnologia è stato individuato nel catalizzatore, cuore del processo, che è soggetto a sporcamento e degrado, con la causa di un abbassamento nell'efficienza di abbattimento durante la vita.

In passato anche il fenomeno dell'ammonia slip era una criticità di rilievo, ma le sempre più precise tecniche di dosaggio e controllo hanno fatto sì che questo fenomeno possa essere controllato efficacemente.

Alcune tecnologie come l' SNCR non sono risultate applicabili ai due forni e in generale non lo sono per questo settore.

Vari motivi quali i tempi di residenza, le temperature non costanti o la buona miscelazione gas-reagente non permettono un utilizzo efficace di questa tecnologia all'interno di una camera di combustione fatta come quella dei forni, rimangono comunque un punto di riferimento nel trattamento dei gas di altri tipi di impianto, come per esempio gli inceneritori.

Gli ossidi di azoto invece non rappresentano una problematica rilevante in quanto nella gran parte dei casi il combustibile bruciato è gas naturale o olio leggero; i vari tipi di scrubber analizzati sono impiegati nelle grosse centrali termoelettriche dove i combustibili sono differenti: oli pesanti, carbone, rifiuti presentano delle gran quantità di zolfo al loro interno che non possono non essere contrastate. Inoltre un'altra differenza fondamentale rispetto ai forni è la taglia degli impianti: in altre applicazioni le quantità di gas da trattare è ben più elevata il che rende l'utilizzo di scrubber, che ridanno un prodotto commercializzabile come risultato del processo, economicamente fattibile.

Per contrastare gli  $SO_x$  nei forni la soluzione migliore è riuscire ad ottenere un alto grado di desolforazione del combustibile tramite nuovi processi a bassa pressione e temperatura (ossido desolforazione, biodesolforazione) in modo da non generarne dal principio; il grande punto a favore di queste nuove tecnologie per il trattamento del combustibile è il basso consumo energetico che riduce notevolmente il costo del carburante, in aggiunta a ciò questi processi hanno una migliore efficienza rispetto al classico processo di idrodesolforazione e, in alcuni casi, il combustibile risulta anche di migliore qualità.

Nel caso non sia possibile migliorare in modo sufficiente la presenza di zolfo nel combustibile, la scelta di un sistema di post trattamento per una singola unità risulta economicamente infattibile.

I bassi livelli di  $SO_x$  riscontrati suggeriscono che l'installazione di uno scrubber, che produce un prodotto commercializzabile come risultato del trattamento, sia da farsi convogliando più camini ad esso. Solo unendo i flussi dei gas combusti delle varie unità della raffineria è giustificabile questo tipo di installazione.

La scelta tra scrubber a umido, a secco o a semi secco è da farsi in base alle caratteristiche della raffineria in termine di collocazione geografica (per esempio la vicinanza al mare porta alla scelta del processo Walther) e di vicinanza

industriali: a seconda delle attività limitrofe si può scegliere se produrre calce, acido solforico, zolfo puro, ecc oppure se semplicemente produrre dei fanghi da mettere a discarica.



# Allegati

## Allegato A

condotti		
Pressione [Pa]	101325	
R [j/kg K]	8314	
Massa Mol [kg/kmol]	27	
T° fumi [K]	630	
		rho fumi [kg/m3]
PCI [kj/kg]	45000	
coefficiente stechiometrico	0,05	portata massica fumi [kg/s]
Velocità fumi [m/s]	15	Area [m2]
		diametro interno [m]
spessore lamiera [m]		
spessore refrattario prima APH [m]		circonferenza esterna [m]
lunghezza condotti prima del APH [m]		
lunghezza condotti dopo APH [m]		
spessore refrattario dopo APH [m]		area superficiale lamiera [m2]
		volume refrattario [m3]
coef acciaio (100 kg/m2)	120	
peso specifico refrattario [kg/m3]	900	quantità acciaio [kg]
		quantità refrattario [kg]
prezzo acciaio [€/kg]	2,7	
prezzo refrattario [€/kg]	0,6	costo acciaio [€]
		costo refrattario [€]
prezzo ancoraggio carb.steel [€/unit]	0,4	
prezzo saldatura carb steel [€/unit]	0,3	
prezzo ancoraggio stainless [€/unit]	1	
prezzo saldatura stainless [€/unit]	0,7	
coeff [n.ancoraggi/m2]	36	circonferenza interna [m]
		area refrattario [m2]
		n. ancoraggi
		costo ancoraggi carb steel [€]
		costo ancoraggi stainless [€]
coef strutture aggiuntive	15%	
		costo strutture agg [€]

lunghezza reattore [m]		
altezza reattore [m]		
larghezza reattore [m]		
		area materiale reattore [m <sup>2</sup> ]
		peso reattore
		costo rettore c.s.
		costo rettore stainless
		costo totale

		FAN
perdite convettiva [mmH <sub>2</sub> O]		
perdite bridgewall [mmH <sub>2</sub> O]		
perdite condotti [mmH <sub>2</sub> O]		
perdite catalizzatore [mmH <sub>2</sub> O]		delta P [mmH <sub>2</sub> O]
		delta P [Pa]
		volume specifico [m <sup>3</sup> /kg]
portata fumi maggiorata [kg/s]	0	
		potenza nec [Kj/s]
efficienza ventilatore	80%	
		Potenza ventilatore [kW]
over design motore	10%	
		Potenza motore [kW]
interpol		
		costo ventilatore [€]
		costo motore [€]
		costo accessori
		Costo totale [€]
prezzo elettricità [€/kWh]	0,2	
ore anno	8760	consumo elettrico [kWh/year]
		costo elettricità [€/year]
catalizzatore	impianto per l'ammoniaca	
	tank	

tot su 20 anni	other	
0	tot	

<b><i>total cost:</i></b>	
<b><i>recovery capital</i></b>	
<b><i>operative cost</i></b>	
<b><i>maintanance cost</i></b>	
<b><i>annualized cost</i></b>	





Allegato B  
data sheet P3742

5 PROCESS DESIGN CONDITIONS		
6	OPERATING CASE	Design Case
7	HEATER SECTION	Radiant / Convection
8	SERVICE	Superheater
9	HEAT ABSORPTION	MW 47.6
10	FLUID	Steam
11	FLOW RATE	kg/h 248,600
12	FLOW RATE	B.P.D. -
13	PRESSURE DROP, ALLOWABLE (clean conditions)	bar 2.00
14	PRESSURE DROP, CALCULATED (clean conditions)	bar 2.00
15	AVG. RAD. SECT. FLUX DENSITY, ALLOW.	W/m <sup>2</sup> -
16	AVG. RAD. SECT. FLUX DENSITY, CALC.	W/m <sup>2</sup> See note
17	MAX. RAD. SECT. FLUX DENSITY	W/m <sup>2</sup> -
18	CONV. SECT. FLUX DENSITY (BARE SURFACE)	W/m <sup>2</sup> -
19	VELOCITY LIMITATION	m/s -
20	PROCESS FLUID MASS VELOCITY (Rad. / Conv.)	kg/s/m <sup>2</sup> 445 - 370 / 550 - 585
21	MAXIMUM ALLOW. / CALC. INSIDE FILM TEMPERATURE	°C - / 620
22	FOULING FACTOR	m <sup>2</sup> ·°C/W -
23	COKING ALLOWANCE	mm -
24 INLET CONDITIONS		
25	TEMPERATURE	°C 344
26	PRESSURE	barg 110.6
27	LIQUID FLOW	kg/h -
28	VAPOR FLOW	kg/h 248,600
29	LIQUID DENSITY	kg/m <sup>3</sup> -
30	VAPOR DENSITY	kg/m <sup>3</sup> 53.66
31	VISCOSITY, (LIQUID / VAPOR)	cP - / 0.022
32	SPECIFIC HEAT, (LIQUID / VAPOR)	kJ/kg·°C - / 4.89
33	THERMAL CONDUCTIVITY, (LIQUID / VAPOR)	W/m·°C - / 0.074
34 OUTLET CONDITIONS		
35	TEMPERATURE	°C 571
36	PRESSURE	barg 108.6
37	LIQUID FLOW	kg/h -
38	VAPOR FLOW	kg/h 248,600
39	LIQUID DENSITY	kg/m <sup>3</sup> -
40	VAPOR DENSITY	kg/m <sup>3</sup> 29.96
41	VISCOSITY, (LIQUID / VAPOR)	cP - / 0.032
42	SPECIFIC HEAT, (LIQUID / VAPOR)	kJ/kg·°C - / 2.51
43	THERMAL CONDUCTIVITY, (LIQUID / VAPOR)	W/m·°C - / 0.084
44 REMARKS AND SPECIAL REQUIREMENTS		
45 DISTILLATION DATA OR FEED COMPOSITION: -		
46 SHORT TERM OPERATING COND: -		

## COMBUSTION DESIGN CONDITIONS

1	OPERATING CASE		Design						
2	TYPE OF FUEL		Fuel Gas						
3	EXCESS AIR		10%						
4	CALCULATED HEAT RELEASE (LHV)		MW	50.64					
5	FUEL EFFICIENCY CALCULATED (LHV) (clean)		at 15°C ambient	94%					
6	FUEL EFFICIENCY GUARANTEED (LHV) (clean)		at 15°C ambient	93%					
7	RADIATION LOSS (LHV)		% OF HEAT RELEASE	1.5%					
8	FLUE GAS TEMP. LEAVING: RADIANT SECTION		°C	900					
9	CONVECTION SECTION		°C	410					
10	AIR PREHEATER		°C	116					
11	FLUE GAS QUANTITY		kg/h	72,290					
12	FLUE GAS MASS VEL. THR. CONVECT. SECT. (min / max)		kg/s/m <sup>2</sup>	2.329 / 3.074					
13	DRAFT: AT ARCH		mm H <sub>2</sub> O	2.5					
14	AT BURNERS		mm H <sub>2</sub> O	10.1					
15	AMBIENT AIR TEMP (min / nor / max)		°C	-10 / 9 / 33					
16	AMBIENT AIR TEMP., STACK DESIGN		°C	33					
17	ALTITUDE ABOVE SEA LEVEL		m	12					
18	VOLUMETRIC HEAT RELEASE (LHV)		kW/m <sup>3</sup>	66.1					
19	REQUIRED EMISSIONS: (°)		@3% O <sub>2</sub> vol dry	mg/Nm <sup>3</sup>	NOx:	100			
20					SOx:	Stoichiometric			
21					CO:	10			
22					PARTICULATES:	-			
23									
24	FUEL CHARACTERISTICS:								
25	GAS TYPE		Average	GAS TYPE	Max H <sub>2</sub>	GAS TYPE	Max C <sub>3</sub>		
26	LHV,		33,540 kJ/Nm <sup>3</sup>	LHV,		28,895 kJ/Nm <sup>3</sup>	LHV,		52,835 kJ/Nm <sup>3</sup>
27	HHV,		- kJ/Nm <sup>3</sup>	HHV,		- kJ/Nm <sup>3</sup>	HHV,		- kJ/Nm <sup>3</sup>
28	PRESS. @ B.L.,		2 / 2.6 / 3.8 barg	PRESS. @ B.L.,		2 / 2.6 / 3.8 barg	PRESS. @ B.L.,		2 / 2.6 / 3.8 barg
29	TEMP. @ BURNER,		15 / 25 / 35 °C	TEMP. @ BURNER,		15 / 25 / 35 °C	TEMP. @ BURNER,		15 / 25 / 35 °C
30	MOLECULAR WGHT:		14.7	MOLECULAR WGHT:		12.1	MOLECULAR WGHT:		24.6
31									
32									
33	COMPOSITION	Molar %	COMPOSITION	Molar %	COMPOSITION	Molar %			
34	CO <sub>2</sub>	-	CO <sub>2</sub>	-	CO <sub>2</sub>	-			
35	CO	-	CO	-	CO	-			
36	S	-	S	-	S	-			
37	H <sub>2</sub> S	-	H <sub>2</sub> S	-	H <sub>2</sub> S	-			
38	SO <sub>2</sub>	-	SO <sub>2</sub>	-	SO <sub>2</sub>	-			
39	N <sub>2</sub>	-	N <sub>2</sub>	-	N <sub>2</sub>	-			
40	O <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub>	-	O <sub>2</sub>	-			
41	H <sub>2</sub> O	-	H <sub>2</sub> O	-	H <sub>2</sub> O	-			
42	H <sub>2</sub>	12.00	H <sub>2</sub>	30.00	H <sub>2</sub>	3.20			
43	CH <sub>4</sub>	86.00	CH <sub>4</sub>	68.40	CH <sub>4</sub>	64.60			
44	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.20	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.90	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.90			
45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.40	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.30	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	30.00			
46	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.10	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.10	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.70			
47	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.20			
48	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-			
49	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-			
50	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-			
51	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-			
52	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.30	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.30	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.30			
53	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.10			
54	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	-			
55	BURNER DATA:								
56	MANUFACTURER:	to follow	SIZE / MODEL NO:	to follow	NUMBER:	24			
57	TYPE:	FD - Ultra Low NOx - Gas Only	LOCATION:	Floor	ORIENTATION:	Up-firing			
58	HEAT RELEASE PER BURNER:	MW	DESIGN:	2.321	NORMAL:	2.110	MINIMUM:	0.464	
59	PRESSURE DROP ACROSS BURNER	@ MAX LOAD:	to follow	mm H <sub>2</sub> O					
60	DISTANCE BURNER CENTER LINE TO TUBE CENTER LINE, HORIZONTAL:			1.015	mm	VERTICAL:	-	mm	
61	DISTANCE BURNER CENTER LINE TO UNSHIELDED REFRACTORY, HORIZONTAL:			-	mm	VERTICAL:	-	mm	
62	PILOT, TYPE	24 self inspirating	CAPACITY:	29	KW	FUEL:	Fuel Gas		
63	IGNITION METHOD:	1 ignition unit per pilot (ignitor -ionization rod)							
64	FLAME DETECTION TYPE:	UV	NUMBER:	24					

## Allegato C

condotti	POTENZA IMPIANTO = 50+50 = 100 MW		
Pressione [Pa]	101325		
R [j/kg K]	8314		
Massa Mol [kg/kmol]	27		
T° fumi [K]	630		
		rho fumi [kg/m3]	0,522311763
PCI [kj/kg]	45000		
coefficiente stechiometrico	0,05	portata massica fumi [kg/s]	61,9047619
Velocità fumi [m/s]	15	Area [m2]	7,901380779
		diametro interno [m]	3,171805553
spessore lamiera [m]	0,007		
spessore refrattario	0,8	circonferenza esterna [m]	15,03505157
lunghezza condotti	10		
		area superficiale lamiera [m2]	300,7010313
		volume refrattario [m3]	195,4556704
coef acciaio (120 kg/m2)	120		
peso specifico refrattario [kg/m3]	900	quantità acciaio [kg]	36084,12376
		quantità refrattario [kg]	175910,1033
prezzo acciaio [€/kg]	2,7		
prezzo refrattario [€/kg]	0,6	costo acciaio [€]	97427,13415
		costo refrattario [€]	105546,062
prezzo ancoraggio carb.steel [€/unit]	0,4		
prezzo saldatura carb steel [€/unit]	0,3		
prezzo ancoraggio stainless [€/unit]	1		
prezzo saldatura stainless [€/unit]	0,7		
coeff [n.ancoraggi/m2]	36	circonferenza interna [m]	9,964521024
		area refrattario [m2]	199,2904205
		n. ancoraggi	7174,455137
		costo ancoraggi carb steel [€]	5022,118596
		costo ancoraggi stainless [€]	12196,57373
coef strutture aggiuntive	15%		
		costo strutture agg [€]	14614,07012
lunghezza reattore [m]	4,5		

altezza reattore [m]	2		
larghezza reattore [m]	2		
		area materiale reattore [m2]	26
		peso reattore	3120
		costo rettore c.s.	9079,2
		costo rettore stainless	10015,2
		costo totale	239799,04

		FAN	
perdite convettiva [mmH2O]	4		
perdite bridgewall [mmH2O]	2,5		
perdite condotti [mmH2O]	10		
perdite catalizzatore [mmH2O]	50	delta P [mmH2O]	87,94625
		delta P [Pa]	861,87325
		volume specifico [m3/kg]	1,914565343
portata fumi maggiorata [kg/s]	68,0952381		
		potenza nec [Kj/s]	112,3648141
efficienza ventilatore	80%		
		Potenza ventilatore [kW]	140,4560176
over design motore	10%		
		Potenza motore [kW]	154,5016193
interpol			interpol1
		costo ventilatore [€]	53447,45215
		costo motore [€]	26784,08623
		costo accessori	8140,912667
		Costo totale [€]	88372,45105
prezzo elettricità [€/kWh]	0,2		
ore anno	8760	consumo elettrico [kWh/year]	1353434,185
		costo elettricità [€/year]	270686,8371
catalizzatore	impianto per l'ammoniaca		
45.000	tank	100000	
tot su 20 anni	other	250000	
180000	tot	350000	

<b><i>total cost:</i></b>	<b>723.171</b>
<b><i>recovery capital</i></b>	<b>84943,45198</b>
<b><i>operative cost</i></b>	<b>412934,5067</b>
<b><i>annualized cost</i></b>	<b>497877,9587</b>



# Allegato D

## data sheet P3782

5 PROCESS DESIGN CONDITIONS			
6	OPERATING CASE	Brass River Kero Mode	
7	HEATER SECTION	Radiant / Convection	Convection
8	SERVICE	Crude Oil	LPS Steam (SSH)
9	HEAT ABSORPTION	MMkcal/h	20,68      0,24
10	FLUID	<i>Brass River crude</i>	<i>LP Steam</i>
11	FLOW RATE	kg/h	181,757      2,618
12	FLOW RATE	B.P.D.	-      -
13	PRESSURE DROP, ALLOWABLE (fouled conditions)	kg/cm <sup>2</sup>	13,09      0,30
14	PRESSURE DROP, CALCULATED (fouled conditions)	kg/cm <sup>2</sup>	12,0      0,10
15	AVG. RAD. SECT. FLUX DENSITY, ALLOW.	kcal/hm <sup>2</sup>	32,500      -
16	AVG. RAD. SECT. FLUX DENSITY, CALC.	kcal/hm <sup>2</sup>	32,500      -
17	MAX. RAD. SECT. FLUX DENSITY	kcal/hm <sup>2</sup>	59,150      -
18	CONV. SECT. FLUX DENSITY (BARE SURFACE)	kcal/hm <sup>2</sup>	24,000
19	VELOCITY LIMITATION	m/s	-      -
20	PROCESS FLUID MASS VELOCITY (Rad. / Conv.)	kg/s/m <sup>2</sup>	812-1,452 / 1,452-1,304      44
21	MAXIMUM ALLOW. / CALC. INSIDE FILM TEMPERATURE	°C	400 / 375      - / 390
22	FOULING FACTOR	m <sup>2</sup> ·°C·h/kcal	0.00080      0.00020
23	COKING ALLOWANCE	mm	3      -
24 INLET CONDITIONS			
25	TEMPERATURE	°C	198.9      150.0
26	PRESSURE	kg/cm <sup>2</sup> a	14.9      3.0
27	LIQUID FLOW	kg/h	180,138      -
28	VAPOR FLOW	kg/h	1,618      2,618
29	LIQUID DENSITY	kg/m <sup>3</sup>	813      -
30	VAPOR MOLECULAR WEIGHT	-	62.22      18.02
31	VISCOSITY, ( LIQUID / VAPOR )	cP	0.4065 / 0.0120      - / 0.015
32	SPECIFIC HEAT, ( LIQUID / VAPOR )	kcal/kg·°C	0.624 / 0.571      - / 0.51
33	THERMAL CONDUCTIVITY, ( LIQUID / VAPOR )	kcal/h·m·°C	0.089 / 0.03      - / 0.025
34 OUTLET CONDITIONS			
35	TEMPERATURE	°C	335      340
36	PRESSURE	kg/cm <sup>2</sup> a	2.91      2.9
37	LIQUID FLOW	kg/h	38,822      -
38	VAPOR FLOW	kg/h	122,935      2,617.50
39	LIQUID DENSITY	kg/m <sup>3</sup>	816      -
40	VAPOR MOLECULAR WEIGHT	-	136.65      18.02
41	VISCOSITY, ( LIQUID / VAPOR )	cP	0.64 / 0.0119      - / 0.022
42	SPECIFIC HEAT, ( LIQUID / VAPOR )	kcal/kg·°C	0.699 / 0.639      - / 0.49
43	THERMAL CONDUCTIVITY, ( LIQUID / VAPOR )	kcal/h·m·°C	0.0551 / 0.0398      - / 0.041
44 REMARKS AND SPECIAL REQUIREMENTS			
45	DISTILLATION DATA OR FEED COMPOSITION:	to be confirmed by Client	
46	SHORT TERM OPERATING COND:	-	

COMBUSTION DESIGN CONDITIONS							
1	OPERATING CASE		Brass River Kero Mode				
2	TYPE OF FUEL		Fuel Oil	Fuel Gas			
3	EXCESS AIR		20%	15%			
4	CALCULATED HEAT RELEASE (LHV)		MW/coal/h	25.34	25.18		
5	EFFICIENCY CALCULATED (LHV) (clean)		at 15°C ambient	82.5%	83%		
6	EFFICIENCY GUARANTEED (LHV) (clean)		at 15°C ambient	82.0%			
7	RADIATION LOSS (LHV)		% OF HEAT RELEASE	2%			
8	FLUE GAS TEMP. LEAVING: RADIANT SECTION		°C	620	625		
9	CONVECTION SECTION		°C	352	348		
10	AIR PREHEATER		°C	-	-		
11	FLUE GAS QUANTITY		kg/h	45,684	43,632		
12	FLUE GAS MASS VEL. THR. CONV. SEC. (BareFinned)		kg/m <sup>2</sup>	1.4 / 2.3	1.4 / 2.2		
13	DRAFT: AT ARCH		mm H <sub>2</sub> O	≥ 2.54	≥ 2.54		
14	AT BURNERS		mm H <sub>2</sub> O	9.11	9.13		
15	AMBIENT AIR TEMP FOR EFFICIENCY CALCULATION		°C	30	30		
16	AMBIENT AIR TEMP., STACK DESIGN		°C	33	33		
17	ALTITUDE ABOVE SEA LEVEL		m	-	-		
18	VOLUMETRIC HEAT RELEASE ( LHV )		kW/m <sup>3</sup>	67.5	67.1		
19	REQUIRED EMISSIONS: (*)		@9% O <sub>2</sub> vol dry	gm <sup>3</sup>	NOx:		
20				gm <sup>3</sup>	SOx:		
21				gm <sup>3</sup>	CO:		
22				gm <sup>3</sup>	PARTICULATES:		
to follow							
<b>FUEL CHARACTERISTICS:</b>							
24	FUEL TYPE: Residual Fuel Oil		FUEL TYPE: Fuel Gas (Case 1)	FUEL TYPE: Fuel Gas (Case 2)			
25	LHV,	8,960 kcal/kg	LHV,	11,821 kcal/kg	LHV,	7,749 kcal/kg	
26	HHV,	- kcal/kg	HHV,	- kcal/kg	HHV,	- kcal/kg	
27	PRESS. @ B.L.,	10.0 kg/cm <sup>2</sup>	PRESS. @ B.L.,	3.0 kg/cm <sup>2</sup>	PRESS. @ B.L.,	3.0 kg/cm <sup>2</sup>	
28	TEMP. @ BURNER,	90 °C	TEMP. @ BURNER,	40 °C	TEMP. @ BURNER,	40 °C	
29	MOLECULAR WEIGHT:	-	MOLECULAR WEIGHT:	+ 48.648	MOLECULAR WEIGHT:	39	
30	Specific gravity:		0.822-0.846				
31	Atomizing steam P:		13 kg/cm <sup>2</sup>				
32	Atomizing steam temp:		275 °C				
33	COMPOSITION	Molar %	COMPOSITION	Molar %	COMPOSITION	Molar %	
34			Hydrogen	0.0	0.0	Hydrogen	0.3
35			Oxygen	0.6	1.0	Oxygen	2.0
36			Nitrogen	3.9	5.8	Nitrogen	9.5
37			Carbon Monoxide	0.0	0.0	Carbon Monoxide	0.0
38			Carbon Dioxide	0.6	1.7	Carbon Dioxide	1.5
39			Hydrogen Sulphide	0.0	0.0	Hydrogen Sulphide	0.0
40			Methane	2.6	2.4	Methane	8.4
41			Ethane	10.4	12.6	Ethane	18.9
42			Ethylene	0.0	0.0	Ethylene	7.4
43			Propane	33.8	17.2	Propane	26.4
44			Propylene	0.0	26.4	Propylene	3.2
45			i-Butane	19.0	0.0	i-Butane	9.4
46			n-Butane	0.0	0.0	n-Butane	0.1
47			i-2-Butene	0.0	0.0	i-2-Butene	0.1
48			c-2-Butene	0.0	0.0	c-2-Butene	0.1
49			n-Butane	28.9	0.0	n-Butane	12.7
50			i-Pentane	0.2	0.1	i-Pentane	0.0
51			n-Pentane	0.1	0.0	n-Pentane	0.0
52			CSiC6+	0.0	0.0	CSiC6+	0.0
<b>BURNER DATA:</b>							
54	MANUFACTURER:	to follow	SIZE / MODEL NO:	to follow	NUMBER:	12	
55	TYPE:	ND -Low NOx - Gas and Oil	LOCATION:	Floor	ORIENTATION:	Up-firing	
56	HEAT RELEASE PER BURNER:	MW/coal/h	DESIGN:	2.308	NORMAL:	2.099	
57	PRESSURE DROP ACROSS BURNER	@ MAX LOAD:	to follow	mm H <sub>2</sub> O	MINIMUM:	0.462	
58	DISTANCE BURNER CENTER LINE TO TUBE CENTER LINE, HORIZONTAL:		≥ 1,240	mm	VERTICAL:	- mm	
59	DISTANCE BURNER CENTER LINE TO UNSHIELDED REFRACTORY, HORIZONTAL:		≥ 1,012	mm	VERTICAL:	≥ 8,890 mm	
60	PILOT, TYPE	12 continuous self-inspired	CAPACITY:	29	kW	FUEL:	Fuel Oil & Fuel Gas
61	IGNITION METHOD:		1 ignition unit per pilot (ignitor+ionization rod)				
62	FLAME DETECTION, TYPE:		UV (Optional)			NUMBER:	12 (1 per burner)



## Allegato E

DUCT	POTENZA IMPIANTO: 25 MW		
Pressione [Pa]	101325		
R [j/kg K]	8314		
Massa Mol [kg/kmol]	27		
T° fumi [K]	630		
		rho fumi [kg/m3]	0,522311763
PCI [kj/kg]	45000		
alfa	0,05	portata massica fumi [kg/s]	5,158730159
Velocità fumi [m/s]	15	Area [m2]	0,658448398
		diametro interno [m]	0,915621395
spessore lamiera [m]	0,008		
spessore refrattario [m]	0,1	circonferenza esterna [m]	3,555093461
lunghezza condotti [m]	25		
		area superficiale lamiera [m2]	88,87733652
		volume refrattario [m3]	8,887733652
coef acciaio (100 kg/m2)	120		
peso specifico refrattario [kg/m3]	900	quantità acciaio [kg]	10665,28038
		quantità refrattario [kg]	7998,960287
prezzo acciaio [€/kg]	2,5		
prezzo refrattario [€/kg]	0,6	costo acciaio [€]	26663,20096
		costo refrattario [€]	4799,376172
prezzo ancoraggio carb.steel [€/unit]	0,4		
prezzo saldatura carb steel [€/unit]	0,3		
prezzo ancoraggio stainless [€/unit]	1		
prezzo saldatura stainless [€/unit]	0,7		
coeff [n.ancoraggi/m2]	36	circonferenza interna [m]	2,876509448
		area refrattario [m2]	71,91273619
		n. ancoraggi	2588,858503
		costo ancoraggi carb steel [€]	1812,200952
		costo ancoraggi stainless [€]	4401,059455
coef strutture aggiuntive	0,15		
		costo strutture agg [€]	3999,480143
		Costo totale [€]	39863,11673
FAN			

perdite convettiva [mmH2O]	5		
perdite bridgewall [mmH2O]	3		
perdite condotti [mmH2O]	20		
		delta P [mmH2O]	103,155
		delta P [Pa]	1010,919
		volume specifico [m3/kg]	1,914565343
portata fumi maggiorata [kg/s]	6,706349206		
		potenza nec [Kj/s]	12,97994093
efficienza ventilatore	0,8		
		Potenza ventilatore [kW]	16,22492616
over design motore	0,1		
		Potenza motore [kW]	17,84741878
interpol2			
		costo ventilatore [€]	10025,07457
		costo motore [€]	3136,076819
		costo accessori	1600,719341
prezzo elettricità [€/kWh]	0,2		
ore anno	8760	consumo elettrico [kWh/year]	156343,3885
		costo elettricità [€/year]	31268,67769
		Costo totale [€]	14761,87073

<b>total cost:</b>	<b>54.625</b>
<b>recovery capital</b>	<b>6416,23053</b>
<b>operative cost</b>	<b>31268,67769</b>
<b>maintanance cost</b>	<b>1502,187155</b>
<b>annualized cost</b>	<b>39187,09538</b>

## **Bibliografia**

Vergaengineering SpA, 1985. “introduction to fired heaters: design, selection, specification”

J.B. Maxwell, 1950. “data book on hydrocarbons”

Gazzetta Ufficiale, 16 giugno 1988. n. 140, S.O.

DIRETTIVA 2010/75/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO, 24 novembre 2010. “ emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento)”

F.Wildy. “Fired heater optimization”

Lorenzo pinna, 2011. “auroritratto dell'immondizia”. Ed Bollati Boringhieri.

J. Zeldovich., 1946. “The oxidation of nitrogen in combustion and explosions”.

William H. Sun, Ph.D. Selective Non-Catalytic Reduction: Overview Fuel Tech, Inc.

Porta, 2009 “appunti di chimica”

W. Sun, P. Carmignani, J. Boyle, P. Ponzoni. “On-line SCR reagent supply by urea decomposition process : update of industrial applications”

Mitsubishi heavy industries,LTD. “dry selective catalytic Nox removal system”

U.S. environmental protection agency, emission standard division, 1993. “alternative control techniques document- NO<sub>x</sub> emissions from process heaters (revised).”

- G. Ferrari, 2008. “motori a combustione interna”.
- Chiesa, 2010 “ appunti di machine e sistemi energetici”
- Forzatti, Castoldi, Nova. “catalytic technologies for NO<sub>x</sub> removal from stationary sources.
- P.Forzatti, L. Lietti, 1996 “Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> from stationary sources.
- ANSI/API standard 560, 2007. “fired heaters for general refinery services”
- API 535, 2006. “burners for fired heaters in general refinery services”
- API 536, 2006. “Post-combustion NO<sub>x</sub> control for fired equipment in general refinery services”
- European commission, 2003. “Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries
- J.Campos-Martin, C. Sanchez, P. Perez, J.L.G. Fierro “Oxidative Processes of Desulfurization of Liquid Fuels”
- G. Premoli, W. Koller, F. Moser. “gas mixing in large ducts, static mixer applications in de-NO<sub>x</sub> plants.
- L. Vredenburgt, P. van Woesik, R. Meijer. “Predictive tool for cost reduction of SCR installations (by optimizing process operation)”
- H. Jensen-Holm, P.Lindenhoff. “Combating NO<sub>x</sub> from refinery sources using SCR”
- C. Brundrett, L. Maaskant, N. Genty, 2001 “application and operation of the Shell low temperature SCR technology on cracker furnaces”

C. Brunderett, M. Miggelbrink, A Woldhuis, B Morello, 2002. "retrofit application and operation of the Shell low temperature SCR technology on gas turbine, cracker furnaces and procedss heaters"

Entropy Technology & Environmental Consultants, Inc. "Cost-Effective NOx Control for Combustion Systems with Air Preheat"

Entropy Technology & Environmental Consultants, Inc. "Process or Fired Heater Flue Gas Recirculation"

A.. Favale, W. Gretta, W. Hinton, 2001. "Critical design issue for selective catalytic reduction"

B. Hurst, 2003. "ExxonMobil NOx Emission Reduction Opportunities and Challenges"

<http://www.de-nox.com/>

<http://www.etcinc.net>

<http://www.hamonusa.com>

<http://www.cormetech-inc.com.tw>