

POLITECNICO DI MILANO

FACOLTA' DI INGEGNERIA CIVILE AMBIENTALE E TERRITORIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l' Ambiente e il Territorio

Orientamento Pianificazione e Gestione delle Risorse Naturali



Controllo dei gas acidi in un termovalorizzatore
mediante calce ad elevata superficie specifica

Relatore:

Ing. Mario GROSSO

Correlatori:

Dott. Adriano LETTIERI

Dott. Giorgio CASSAMAGNAGHI

Candidato:

Filippo BAZZONI

Matricola 782012

Anno Accademico 2013/2014

INDICE

SOMMARIO.....	VII
ABSTRACT	IX
CAPITOLO 1 GESTIONE DEI RIFIUTI.....	1
1.1 Gestione integrata dei rifiuti e situazione in Europa	1
1.2 La situazione italiana	4
1.2.1 Produzione e smaltimento dei rifiuti	4
1.2.2 Incenerimento.....	5
1.2.3 Caratteristiche degli impianti italiani	8
1.2.3.1 Tecnologie di trattamento	8
1.2.3.2 Tecnologie di rimozione dei gas acidi.....	9
1.2.3.3 Recupero energetico.....	10
1.3 Quadro normativo su CDR e CSS	11
1.3.1 CDR (Combustibile Derivato dai Rifiuti)	11
1.3.2 CSS (Combustibile Solido Secondario)	12
1.3.3 La norma UNI EN 15359	13
CAPITOLO 2 TECNOLOGIE DI RIMOZIONE DEI GAS ACIDI	15
2.1 Tecnologie di rimozione dei gas acidi	16
2.2 Processi a secco a bassa temperatura	17
2.2.1 Bicarbonato di sodio.....	18
2.2.2 Idrossido di calcio	20
2.2.2.1 Produzione dell'idrossido di calcio.....	20
2.2.2.2 Meccanismi di reazione.....	21
2.2.2.3 Sorbacal®SP	23
CAPITOLO 3 IL TERMOVALORIZZATORE DI PARONA	29

3.1	Preselezione del rifiuto e produzione di CDR.....	30
3.2	Incenerimento e produzione di energia elettrica	31
3.2.1	Stoccaggio e alimentazione del forno	31
3.2.2	Forno e gestione del letto fluido.....	32
3.2.3	Ciclo termico	33
3.2.4	Linea fumi	33
3.2.5	Monitoraggio delle emissioni.....	34
3.2.5.1	<i>Macroinquinanti.....</i>	<i>34</i>
3.2.5.2	<i>Microinquinanti.....</i>	<i>34</i>
3.3	Descrizione della sperimentazione	35
3.3.1	Descrizione del sistema di dosaggio	35
CAPITOLO 4 RISULTATI DELLA SPERIMENTAZIONE		37
4.1	Analisi ed elaborazione preliminare dei dati	37
4.1.1	Valutazione della concentrazione di SO ₂	39
4.2	Confronto delle condizioni di funzionamento dell'impianto	40
4.2.1	Il test Z per l'uguaglianza della media di due campioni.....	41
4.2.2	Portata di rifiuti alimentati al forno.....	42
4.2.3	Concentrazione di HCl a monte della linea fumi	44
4.2.4	Caratteristiche dei rifiuti alimentati al forno	46
4.2.4.1	<i>Composizione merceologica</i>	<i>46</i>
4.2.4.2	<i>Analisi qualitative</i>	<i>47</i>
4.3	Confronto delle prestazioni della linea fumi.....	48
4.3.1	Concentrazione di HCl a camino	49
4.3.2	Consumo di reagenti ed eccesso dosato	51
4.3.3	Consumo specifico di reagenti	54
4.3.4	Efficienza specifica di rimozione	57
4.4	Approfondimento sullo scenario A	60
4.4.1	Granulometria del reagente	60
4.4.2	Temperatura di reazione.....	62

4.5	Approfondimento sullo scenario B	64
4.5.1	Valutazione delle prestazioni vincolate dal dosaggio minimo.....	65
4.5.2	Valutazione delle prestazioni non vincolate dal dosaggio minimo.....	68
4.5.3	Temperatura di reazione.....	70
4.6	Funzionamento del filtro a maniche	70
4.7	Residui del processo di termovalorizzazione	72
4.7.1	Produzione di residui.....	72
4.7.2	Analisi qualitative	75
4.8	Valutazione economica della sperimentazione	75
4.9	Proposta di modifica del dosaggio di reagenti	76
	CONCLUSIONI	79
	BIBLIOGRAFIA	81

Desidero ringraziare brevemente tutte le persone che hanno reso possibile lo svolgimento di questa tesi e che vi hanno collaborato.

Grazie a Mario Grosso, che mi ha proposto il lavoro ed è sempre stato presente per ogni dubbio o richiesta di chiarimento.

Grazie ad Adriano Lettieri, responsabile di Esercizio del termovalorizzatore di Parona, che durante il mio tirocinio mi ha offerto molte opportunità di approfondire la mia conoscenza del funzionamento dell'impianto, lasciandomi una libertà di movimento tutt'altro che scontata.

Grazie a Giorgio Cassamagnaghi, del gruppo Unicalce, che mi ha sempre seguito con interesse partecipando attivamente alla definizione dei contenuti e alla stesura del testo.

Grazie infine a tutto il personale di Lomellina Energia che mi ha pazientemente spiegato il funzionamento di ogni bullone dell'impianto e ha reso un piacere preparare questa tesi.

Sommario

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo la valutazione delle prestazioni ambientali ottenute tramite l'utilizzo combinato di bicarbonato di sodio e calce ad elevata superficie specifica (Sorbacal®SP) per l'abbattimento dei gas acidi, in particolare dell'acido cloridrico, nell'ambito della termovalorizzazione dei rifiuti.

La sperimentazione, condotta presso l'impianto di Parona (PV) a partire da Ottobre 2012, ha avuto origine dall'esigenza di migliorare le prestazioni insoddisfacenti della linea fumi, e ha dato ottimi risultati:

- il consumo specifico di reagenti è passato da 54 kg/t_{RIFIUTO} a 18 kg/t_{RIFIUTO} (-66%).
- la concentrazione di HCl a camino è passata da 4,74 mg/m³_n a 3,37 mg/m³_n (-29%).
- la produzione di ceneri leggere è passata da 120 kg/t_{RIFIUTO} a 107 kg/t_{RIFIUTO} (-11%).

Un'analisi di maggior dettaglio del dosaggio specifico (kg_{REAGENTI}/kg_{HCl}) e dell'efficienza di rimozione (g_{HCl}/kg_{REAGENTI}) ha inoltre evidenziato una regolazione eccessivamente elevata del dosaggio minimo di reagenti; dunque sulla base di questi risultati è stata elaborata una proposta di miglioramento nella gestione della linea fumi, finalizzata a ridurre ulteriormente il consumo di reagenti. Questa proposta è stata recepita positivamente dal gestore dell'impianto e si ipotizza che venga gradualmente attuata nel corso del 2014.

Abstract

The main purpose of this thesis work is to analyze the environmental performance of the flue gas treatment system of an incinerator where sodium bicarbonate and high specific surface lime (Sorbacal®SP) are injected together in the same reactor.

The trial, which has been carried out at the Parona (PV) incinerator since October 2012, arises from the strong need of improving the unsatisfying performance of the flue gas treatment. The results have been so far very positive:

- the specific reagents usage decreased from 54 kg/t_{WASTE} to 18 kg/t_{WASTE} (-66%).
- the HCl emission decreased from 4,74 mg/m³_n to 3,37 mg/m³_n (-29%).
- the fly ash production decreased from 120 kg/t_{WASTE} to 107 kg/t_{WASTE} (-11%).

A more detailed analysis of weight ratio (kg_{REAGENTS}/kg_{HCl}) and specific removal efficiency (g_{HCl}/kg_{REAGENTS}) has moreover shown an excessive regulation of the minimum reagents dosage, so based on these results an additional improvement of the flue gas treatment has been developed in order to further reduce the reagents consumption. This improvement has been received from the incinerator management, and it will be put into effect during 2014.

Capitolo 1

Gestione dei rifiuti

1.1 Gestione integrata dei rifiuti e situazione in Europa

Per gestione integrata dei rifiuti si intende l'insieme delle politiche e delle tecnologie, relative ai processi di produzione e trattamento dei rifiuti, volte a massimizzarne il recupero ridurne l'impatto sulla salute umana e sull'ambiente. La direttiva 2008/98/CE individua una gerarchia delle opzioni disponibili relative al trattamento dei rifiuti, riportata nella figura 1.1, il cui obiettivo è considerare il rifiuto come una risorsa. Escludendo le operazioni di prevenzione dei rifiuti, che si collocano a monte della produzione dei rifiuto stesso, le opzioni da preferire sono nell'ordine: il riutilizzo, il recupero di materia, il recupero di energia e per ultimo lo smaltimento.

A questo proposito si tenga presente che l'incenerimento si può configurare sia come operazione di recupero energetico (R1, *Utilizzazione principale come combustibile o altro mezzo per produrre energia*) che come operazione di smaltimento (D10, *Incenerimento a terra*) in base all'efficienza dell'impianto in cui avviene il trattamento, determinato secondo la cosiddetta "formula R1":

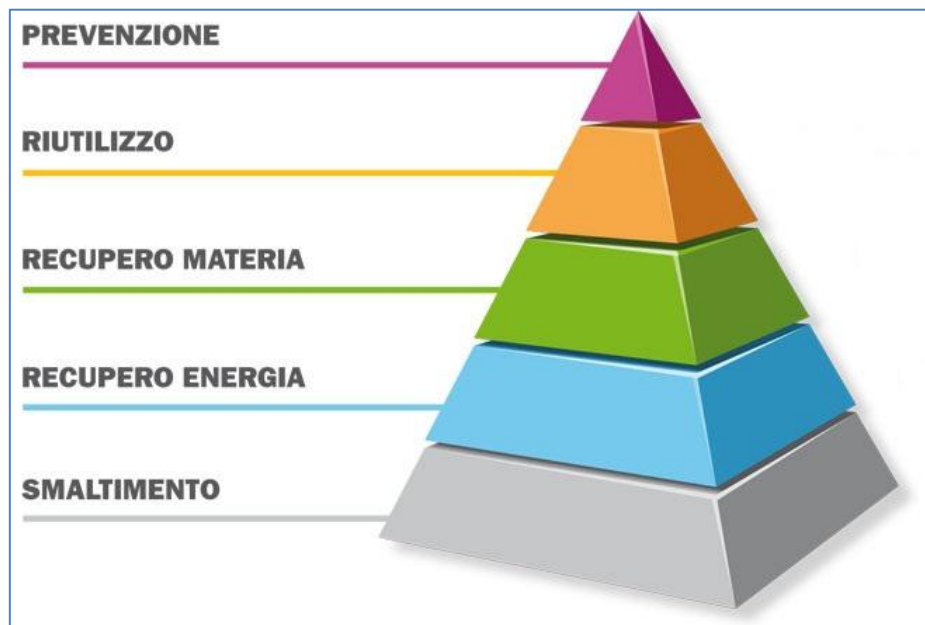
$$E = \frac{E_p - (E_f + E_i)}{0,97(E_w + E_f)}$$

dove:

- **Ep** è l'energia annua prodotta sotto forma di energia elettrica e/o termica, da quantificare moltiplicando l'energia elettrica prodotta per il fattore 2,6 e l'energia termica prodotta per il fattore 1,1.
- **Ef** è l'energia annua in ingresso all'impianto derivante da combustibili tradizionali.
- **Ew** è l'energia annua contenuta nei rifiuti.
- **Ei** è l'energia annua in ingresso all'impianto ad esclusione di Ef.

Sono classificati come impianti di recupero, e comunemente denominati termovalorizzatori, gli impianti aventi $E \geq 0,60$ (se autorizzati prima del 31 dicembre 2008) oppure $E \geq 0,65$ (se autorizzati a partire del 1 gennaio 2009).

Figura 1.1 - Gerarchia della gestione dei rifiuti

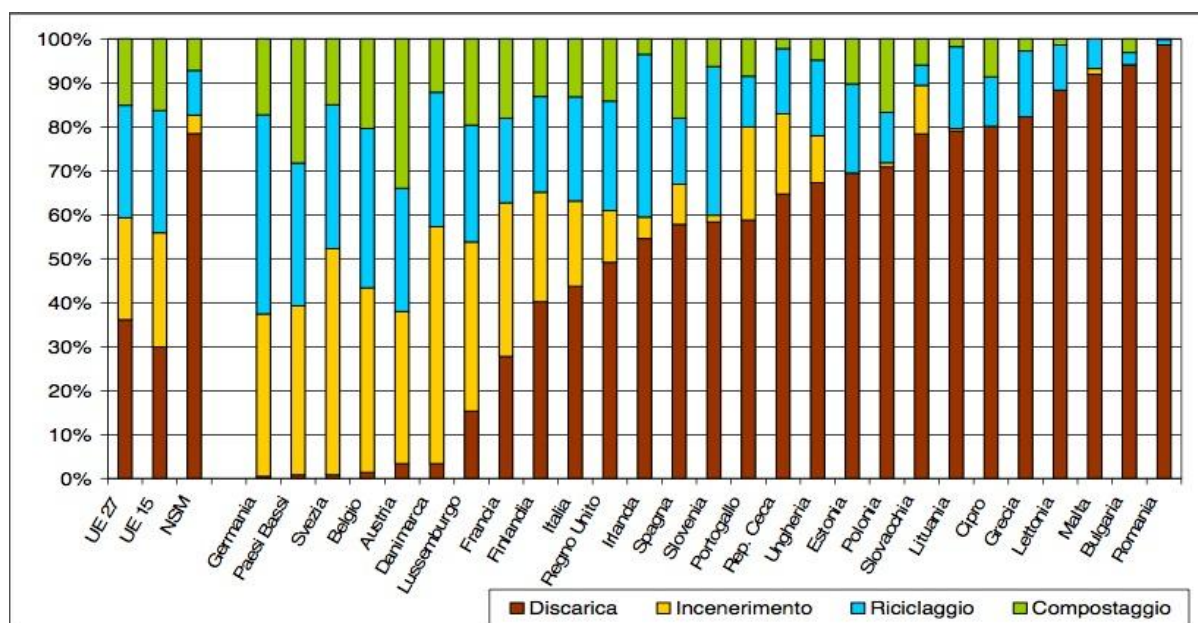


In Europa nel 2011 sono state prodotte circa 252 milioni di tonnellate di Rifiuti Urbani, con una produzione media pro-capite di circa 502 kg/abitante. Si riscontra però una forte eterogeneità nella produzione pro-capite con valori che vanno da 298 kg/abitante (Lettonia) fino a 718 kg/abitante (Danimarca). C'è inoltre una marcata differenza tra il raggruppamento UE15, con una produzione media di 541 kg/abitante, e il raggruppamento NSM (Nuovi Stati Membri), con una produzione media di 347 kg/abitante, legata plausibilmente alla differente situazione economica dei due gruppi di Paesi. Allo stato attuale, una delle sfide più importanti è proprio il disaccoppiamento degli indicatori economici dalla produzione di rifiuti, in modo

da prevenire o almeno limitare ulteriori aumenti nella produzione complessiva di rifiuti a livello europeo.

In Europa circa il 36% dei rifiuti urbani è smaltito in discarica, circa il 23% è avviato a incenerimento e circa il 41% è avviato a recupero di materia, di cui il 26% tramite riciclaggio e il 15% tramite compostaggio, nel quale sono inclusi sia i trattamenti aerobici che anaerobici della frazione organica del rifiuto. La situazione è però molto eterogenea: in figura 1.2 si riportano le percentuali relative a ciascuno dei 27 stati membri.

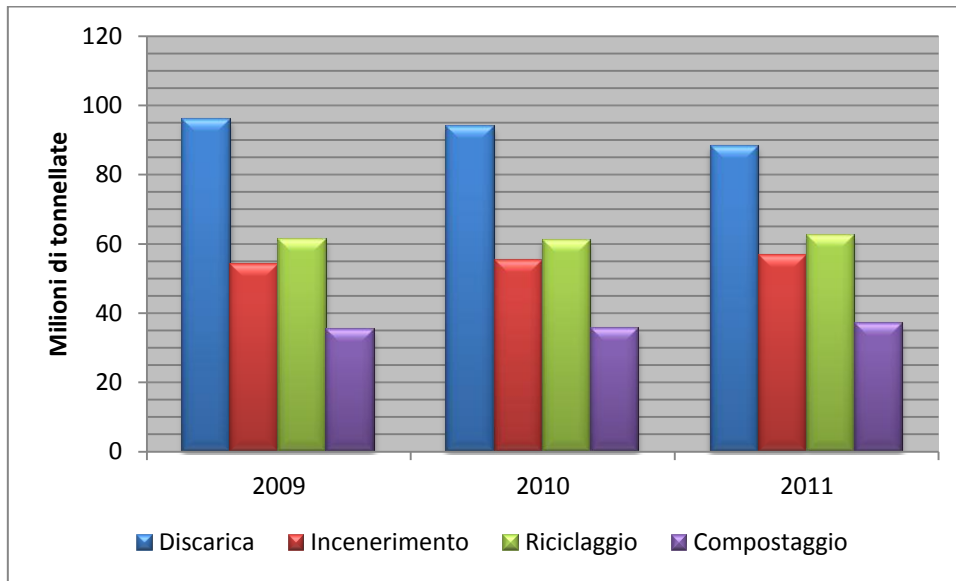
Figura 1.2 - Gestione dei rifiuti urbani nella UE27 (Ispra, 2013)



Si può notare come alcuni paesi, principalmente del Nord Europa (Germania, Svezia, Paesi Bassi, Belgio, Austria, Danimarca), presentino un ricorso alla discarica quasi nullo (inferiore al 5%) coerentemente con l'approccio integrato alla gestione dei rifiuti che lo vede come ultima opzione. Inoltre questi paesi presentano un elevato tasso di recupero di materia dai rifiuti, dal 40% circa dell'Austria fino al 60% circa della Germania, segno che con un approccio integrato è possibile raggiungere un equilibrio tra l'incenerimento e il recupero di materia.

A livello europeo si riscontra comunque un trend positivo in termini di gestione dei rifiuti, con una diminuzione dello smaltimento in discarica e un aumento del recupero di materia e di energia, come riportato in figura 1.3.

Figura 1.3 - Gestione dei rifiuti urbani nella UE27 (elaborazione da ISPRA, 2013)



1.2 La situazione italiana

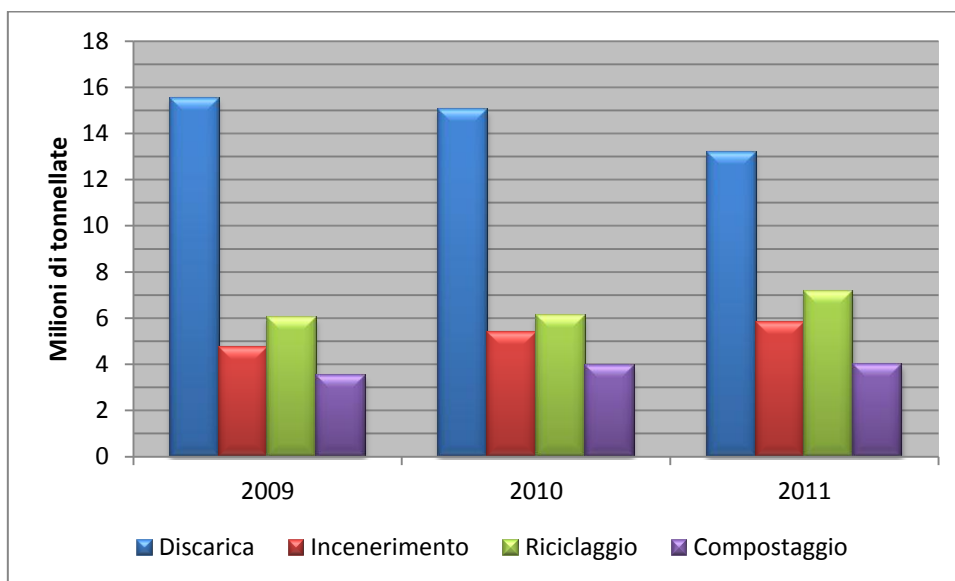
1.2.1 Produzione e smaltimento dei rifiuti

In Italia nel 2011 sono state prodotte circa 31,4 milioni di tonnellate di rifiuti urbani, con una produzione pro-capite di circa 504 kg/abitate, in linea con la media europea.

In termini di gestione dei rifiuti l'Italia si colloca invece al di sotto della media europea: circa il 44% dei rifiuti urbani è smaltito in discarica, circa il 19% è avviato a incenerimento e circa il 37% è avviato a recupero di materia, di cui il 24% tramite riciclaggio e il 13% tramite compostaggio.

Anche in Italia si riscontra però un trend migliorativo in termini di gestione dei rifiuti, con una diminuzione dello smaltimento in discarica e un aumento delle altre opzioni di recupero, come riportato in figura 1.4.

Figura 1.4 - Gestione dei rifiuti urbani in Italia (elaborazione da ISPRA, 2013)



1.2.2 Incenerimento

Nel 2011 in Italia sono state avviate a incenerimento circa 5,8 milioni di tonnellate di rifiuti, di cui:

- 2,8 milioni di tonnellate di RU indifferenziati.
- 1,9 milioni di tonnellate di frazione secca.
- 558 mila tonnellate di CSS.
- 500 mila tonnellate di rifiuti speciali, di cui 54 mila tonnellate di rifiuti pericolosi in prevalenza di origine sanitaria.

Si riscontra però una forte eterogeneità geografica: le regioni del Nord Italia avviano a incenerimento il 68% del totale nazionale, e la sola Lombardia avvia a incenerimento circa il 40% del totale nazionale.

Come già emerso nel contesto europeo, le regioni che avviano a incenerimento quantitativi elevati di rifiuti (Lombardia, Veneto, Emilia Romagna) presentano anche un elevato tasso di recupero di materia e un ricorso modesto allo smaltimento in discarica, coerentemente con gli obiettivi di una gestione efficace dei rifiuti. Nelle figure 1.5 e 1.6 sono riportati, su base regionale, i quantitativi di rifiuti avviati a incenerimento, la percentuale di rifiuti raccolti in modo differenziato e la percentuale di rifiuti avviati a smaltimento in discarica.

Figura 1.5 - Rifiuti inceneriti per regione (elaborazione da ISPRA, 2013)

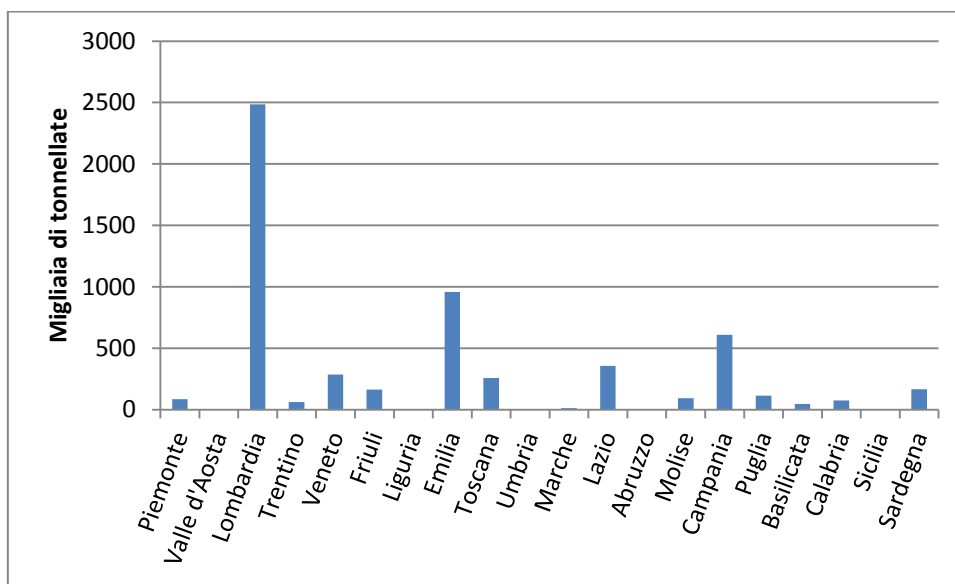
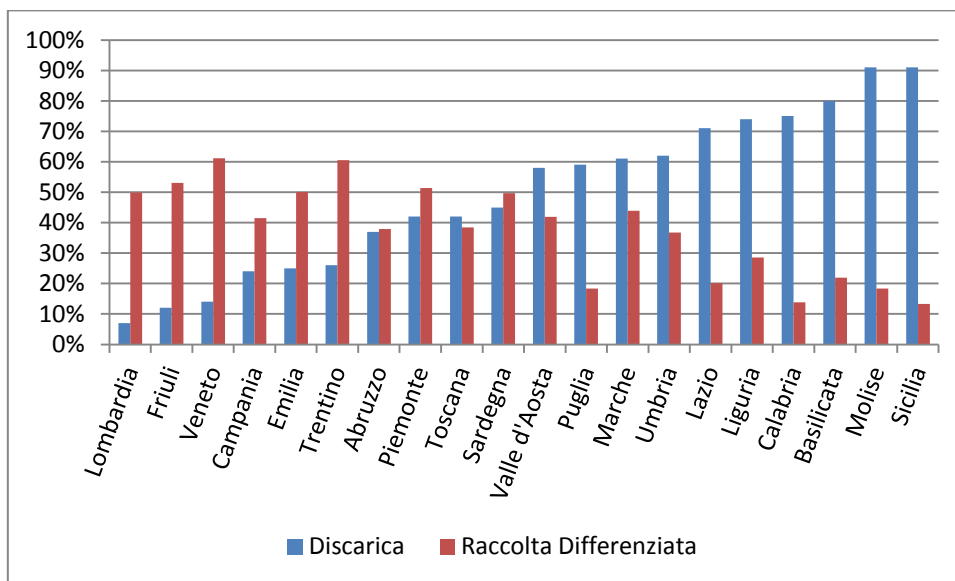


Figura 1.6 - Quota di raccolta differenziata e di smaltimento in discarica per regione (elaborazione da ISPRA, 2013)



Si tenga presente che non è significativo definire, su base regionale, un tasso di incenerimento (ovvero la percentuale di rifiuti avviati a incenerimento rispetto al totale di rifiuti prodotti) perché una buona parte del rifiuto incenerito in un regione non è prodotto nella regione stessa. Questo perché la capacità di incenerimento, come già accennato, è distribuita in modo molto disomogeneo sul territorio nazionale, il che comporta una situazione paradossale:

- regioni dotate di scarsa o nulla capacità di incenerimento devono avviare a smaltimento in discarica notevoli quantità di rifiuti urbani, perché la normativa ne impone lo smaltimento all'interno della regione stessa. Per poter uscire dai confini

regionali è necessario sottoporre il rifiuto a una fase di raffinazione per la produzione di CSS, che essendo classificato come rifiuto speciale, o addirittura come prodotto, può essere smaltito in altre regioni; tale raffinazione richiede la presenza di impianti dedicati e la disponibilità di una sufficiente capacità di trattamento. Tutto ciò comporta un aumento di costi, dovuti al trattamento e al trasporto del materiale, che in alcuni casi arriva a rendere economicamente vantaggioso lo smaltimento in discarica.

- regioni dotate di elevata capacità di incenerimento faticano a reperire il materiale da trattare. Di conseguenza devono importare CSS e FS da altre regioni, con costi ambientali ed economici notevoli. Inoltre la necessità di materiale da trattare è in evidente contraddizione con l'aumento della raccolta differenziata.

La figura 1.7 riporta la distribuzione degli impianti di incenerimento sul territorio nazionale.

Figura 1.7 - Distribuzione degli impianti di incenerimento in Italia (ISPRA, 2013)



A titolo esemplificativo, la Lombardia nel 2011 ha prodotto circa 4,8 milioni di tonnellate di rifiuti urbani di cui circa 2,4 milioni di tonnellate in modo differenziato; la capacità autorizzata di incenerimento della regione è pari a circa 2,9 milioni di tonnellate, mentre la quantità di rifiuti effettivamente incenerita è pari a circa 2,5 milioni di tonnellate. Di queste,

circa 100.000 tonnellate, pari al 4% del totale, sono costituite da CSS e FS proveniente da altre regioni.

1.2.3 Caratteristiche degli impianti italiani

Nel 2012 in Italia erano presenti 49 impianti di incenerimento, di cui 30 al Nord, 10 al Centro e 9 al Sud; di questi, due non erano operativi (Mergozzo e Malagrotta). Rispetto al 2010 sono stati dismessi 4 impianti, di cui tre in Toscana (Castelnuovo di Garfagnana, Rufina, Pietrasanta) e l'unico presente in Sicilia (Messina). Nel 2013 sono poi entrati in servizio due nuovi impianti a Parma e Torino; risulta infine in corso di realizzazione un impianto a Manfredonia (FG).

La capacità autorizzata di incenerimento è pari a circa 7,2 milioni di tonnellate, di cui 4,9 milioni di tonnellate al Nord, 1 milione di tonnellate al Centro e 1,3 milioni di tonnellate al Sud. Quattro grandi impianti (Milano, Brescia, Parona, Acerra) sono autorizzati a smaltire 2,4 milioni di tonnellate all'anno, un terzo della capacità complessiva di incenerimento: si noti che tre di questi sono localizzati in Lombardia.

1.2.3.1 Tecnologie di trattamento

Nella tabella 1.1 sono riportate le tecnologie di combustione adottate negli impianti italiani.

Tabella 1.1 - Tecnologie di trattamento dei rifiuti negli impianti italiani

Tecnologia	Capacità		Linee	
	[t/giorno]	%	#	%
Forno a griglia	17.855	82,3	82	80,4
Forno a letto fluido	3.202	14,8	14	13,7
Forno a tamburo rotante	386	1,8	5	4,9
Gassificatore	250	1,2	1	1,0

I forni a griglia sono prevalentemente raffreddati ad aria (59 linee su 82) mentre il raffreddamento ad acqua è più diffuso in impianti di realizzazione più recente (tra cui gli ultimi tre impianti entrati in servizio nel 2013) in virtù del progressivo aumento del PCI del materiale trattato. Le griglie raffreddate ad acqua sono inoltre di maggiore dimensione: si riscontra infatti che le 23 linee esistenti, pari al 28% del totale, trattano circa il 37% dei rifiuti totali. I forni a letto fluido sono quasi integralmente di tipo bollente; solo l'impianto di Parona (PV), oggetto del presente lavoro, è costituito da due linee di tipo circolante.

I forni a tamburo rotante hanno un'applicazione molto circoscritta: tre linee sono in funzione presso l'impianto di Montale (PT) mentre altre due linee sono in funzione presso gli impianti di Melfi (PZ) e Macchiareddu (CA). Nel primo caso si tratta di un impianto di taglia estremamente ridotta (capacità autorizzata pari a 54.750 tonnellate all'anno) mentre nel secondo caso si tratta di linee dedicate ai rifiuti speciali che vanno ad affiancare una o più linee con forno a griglia dedicate ai rifiuti urbani.

Infine in Italia è presente un unico impianto di gassificazione presso la discarica di Malagrotta (RM) avente capacità autorizzata pari a 75.000 tonnellate all'anno, che come detto non è attualmente operativo.

1.2.3.2 Tecnologie di rimozione dei gas acidi

In tabella 1.2 sono riportate le tecnologie di trattamento dei gas acidi, trattate più in dettaglio nel capitolo 2, adottate negli impianti italiani.

Tabella 1.2 - Tecnologie di trattamento dei gas acidi negli impianti italiani

Tecnologia	Capacità		Linee	
	[t/giorno]	%	#	%
Umido	300	1,4	2	2,0
Semisecco	2.133	9,8	12	11,8
Secco	10.733	49,7	44	43,1
Multistadio	8.487	39,1	44	43,1

Per quanto riguarda i sistemi monostadio, si riscontra la prevalenza di sistemi a secco, sia in termini di linee che in termini di capacità di trattamento: il miglioramento delle prestazioni li ha infatti resi convenienti rispetto ai sistemi a umido, rispetto ai quali hanno il consistente vantaggio di non consumare acqua e di non produrre reflui da trattare. I sistemi multistadio prevedono diverse possibili configurazioni: di queste la più diffusa (28 linee su 44) prevede la combinazione di uno stadio a secco e di uno stadio a umido.

Tabella 1.3 - Tecnologie multistadio negli impianti italiani

DA+DA	DA+SD	DA+WS	WS+SD
5	4	28	7
Legenda: DA=reattore a secco; SD=reattore a semisecco; WS=reattore a umido			

Il reagente più utilizzato nei sistemi a secco è il bicarbonato di sodio, sia in termini di linee (42 su 82, pari al 51,9%) che in termini di capacità di trattamento (8.729 t/giorno su 18.117 t/giorno, pari al 48,4%). Risulta interessante la presenza di sistemi multistadio completamente a secco: si tratta di 5 linee, tutte di recente realizzazione, in funzione presso gli impianti di Padova, Forlì, Ferrara e Coriano (RN). La configurazione adottata prevede l'iniezione di idrossido di calcio e bicarbonato di calcio in due reattori distinti, seguiti ciascuno da un filtro a maniche. Viene inoltre dosato carbone attivo in entrambi i reattori.

Anche in questo campo l'impianto di Parona costituisce un'eccezione nel panorama italiano: allo stato attuale infatti la linea 2 è monostadio a secco, ma prevede l'utilizzo combinato di idrossido di calcio e bicarbonato di sodio.

Tabella 1.4 -Tipologia di reagente negli impianti italiani

Reagente	Capacità		Linee	
	[t/giorno]	%	#	%
Idrossido di calcio	2.508	43,2	34	42,0
Bicarbonato di sodio	2.811	48,4	42	51,9
Ibrido	1.500	8,4	5	6,1

1.2.3.3 Recupero energetico

Al 2012, dei 49 impianti operativi 11 funzionano in cogenerazione, mentre 38 producono solamente energia elettrica. Gli ultimi due impianti sprovvisti di recupero energetico, Rufina (FI) e Messina, non sono più attivi.

Nel 2011 in Italia sono state avviate a incenerimento circa 5,8 milioni di tonnellate di rifiuti, da cui sono stati prodotti circa 6.400 GWh di energia termica ed elettrica.

Gli impianti dotati di cogenerazione hanno trattato circa 2,3 milioni tonnellate, e hanno prodotto circa 1.700 GWh di energia elettrica e circa 2.300 GWh di energia termica, per un totale di circa 4.000 GWh. Gli impianti dotati di solo recupero dell'energia elettrica hanno invece trattato circa 3,5 milioni di tonnellate, e hanno prodotto circa 2.400 GWh di energia elettrica.

In tabella 1.5 sono riassunti i valori della produzione, insieme ai valori specifici relativi alla quantità di rifiuti inceneriti.

Tabella 1.5 - Recupero energetico in Italia (ISPRA, 2013)

Impianto	Rifiuti trattati [t]	Produzione Elettrica [MWh]	Produzione Termica [MWh]	Produzione elettrica specifica [kWh/kg]	Produzione termica specifica [kWh/kg]
Impianti con REE	3.477.237	2.406.609	-	0,692	-
Impianti con REET	2.272.267	1.656.654	2.300.784	0,729	1,012
Totale	5.790.335	4.063.263	2.300.784	0,701	0,397

1.3 Quadro normativo su CDR e CSS

Prima di essere avviato ad incenerimento, è possibile sottoporre il materiale raccolto ad alcuni trattamenti di raffinazione, tra cui generalmente una fase di essiccazione, finalizzata alla rimozione dell'umidità, e una fase di separazione della frazione non combustibile (vetro, inerti, metalli) finalizzata ad aumentare il PCI del materiale e a recuperare il contenuto di metalli. E' possibile inoltre, nei limiti fissati dalla normativa, aggiungere alcuni rifiuti speciali ad elevato potere calorifico (plastiche, gomme, resine sintetiche) non contenenti cloro.

Di seguito si fornisce un inquadramento dell'attuale normativa relativa al combustibile che si ottiene da questo processo, che attualmente prende il nome di CSS (Combustibile Solido Secondario) e precedentemente di CDR (Combustibile Derivato dai Rifiuti).

1.3.1 CDR (Combustibile Derivato dai Rifiuti)

Il CDR (Combustibile Derivato dai Rifiuti) nasce con il DM 05/02/1998, che fa riferimento alla norma UNI 9903-1. Viene poi richiamato nel D.Lgs 152/06 come segue:

- art. 183, comma 1, lettera r): [Si intende per] combustibile derivato dai rifiuti (CDR) il combustibile classificabile, sulla base delle norme tecniche UNI 9903-1 e successive modifiche e integrazioni, come RDF di qualità normale [...].
- art. 183, comma 1, lettera s): [Si intende per] combustibile derivato dai rifiuti di qualità elevata (CDR-Q) il combustibile classificabile, sulla base delle norme tecniche UNI 9903-1 e successive modifiche e integrazioni, come RDF di qualità elevata, cui si applica l'articolo 229.

- art. 229, comma 1: [...] il combustibile da rifiuti, di seguito CDR, come definito dall'articolo 183, comma 1, lettera r), è classificato come rifiuto speciale.
- art 229, comma 3: [...] Nella produzione del CDR e del CDR-Q è ammesso per una percentuale massima del cinquanta per cento in peso l'impiego di rifiuti speciali non pericolosi.

1.3.2 CSS (Combustibile Solido Secondario)

Il CSS (Combustibile Solido Secondario) nasce con il D.Lgs 205/10.

L'articolo 10 va a modificare l'articolo 183, comma 1, del D.Lgs 152/06 come segue:

- scompaiono le lettere r) e s)
- lettera cc): [Si intende per] combustibile solido secondario (CSS) il combustibile solido prodotto da rifiuti che rispetta le caratteristiche di classificazione e di specificazione individuate dalle norme tecniche UNI CEN/TS 15359 e successive modifiche e integrazioni; fatta salva l'applicazione dell'articolo 184-ter, il combustibile solido secondario è classificato come rifiuto speciale.

L'articolo 39, comma 3, abroga l'articolo 229 del D.Lgs 152/06.

L'articolo 39, comma 8, recita: "Rimangono in vigore fino alla loro scadenza naturale tutte le autorizzazioni in essere all'esercizio degli impianti di trattamento dei rifiuti che prevedono la produzione o l'utilizzo di CDR e CDR-Q, così come già definiti dall'articolo 183, comma 1, lettere r) e s) del D.Lgs. 152/06 precedentemente alle modifiche apportate dal presente decreto legislativo [...]"

L'ultimo passaggio è costituito dal Decreto Ministeriale 22 del 14/02/2013, che introduce il CSS-combustibile come segue:

- articolo 3, comma 1, lettera e): "CSS-combustibile" il sottolotto di combustibile solido secondario (CSS) per il quale risulta emessa una dichiarazione di conformità nel rispetto di quanto disposto all'articolo 8, comma 2.
- articolo 4, comma 1: [...] un sottolotto di combustibile solido secondario (CSS) cessa di essere qualificato come rifiuto con l'emissione della dichiarazione di conformità nel rispetto di quanto disposto all'articolo 8, comma 2.
- articolo 6, comma 1: [...] per la produzione di CSS-combustibile non sono ammessi i rifiuti speciali non pericolosi elencati nell'allegato 2.

- articolo 8, comma 1, lettera b): [Il produttore verifica][...] la rispondenza alle caratteristiche di classificazione sulla base dei parametri e delle classi 1, 2, 3 e relative combinazioni, elencate nella tabella 1 dell'Allegato 1.

La cessazione della qualifica di rifiuto (il cosiddetto “*end of waste*”) risponde alle indicazioni della direttiva 2008/98/CE, e assume una notevole importanza perchè consente di computare il materiale ai fini del raggiungimento degli obiettivi di recupero e riciclaggio. L’articolo 12 del D.Lgs 205/2010 va infatti a modificare l’articolo 184 del D.Lgs 152/2006:

- articolo 184-ter, comma 4: un rifiuto che cessa di essere tale ai sensi e per gli effetti del presente articolo è da computarsi ai fini del calcolo del raggiungimento degli obiettivi di recupero e riciclaggio stabiliti dal presente decreto [...].

1.3.3 La norma UNI EN 15359

La norma UNI EN 15359 (Combustibili solidi secondari - Classificazione e specifiche) è stata emanata nel 2011 a sostituzione della UNI CEN/TS 15359 del 2006.

La classificazione dei CSS avviene sulla base di tre parametri: il PCI, indice del valore energetico ed economico del materiale, il contenuto di cloro, indice dell'aggressività nei confronti degli impianti, e il contenuto di mercurio, indice della rilevanza dell'impatto ambientale. Ciascuno dei tre parametri prevede 5 classi di valori, per cui sono possibili 125 combinazioni: il CSS risulta perciò identificato da una terna di valori che ne permette una valutazione immediata.

Di seguito sono riportati i valori delle classi dei tre parametri; in giallo sono evidenziate le classi che consentono di classificare il CSS come combustibile e non più come rifiuto.

Tabella 1.6 - Classificazione dei CSS

Parametro	UNI EN	Misura	Unità di misura	Classi				
				1	2	3	4	5
PCI	15400	Media	MJ/kg t.q.	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Cloro	15408	Media	% s.s.	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3,0
Mercurio	15411	Mediana	mg/MJ t.q.	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
		80° percentile	mg/MJ t.q.	≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

In conclusione si riporta un prospetto riassuntivo delle caratteristiche di CSS e CDR.

Tabella 1.7 - Prospetto delle caratteristiche del CDR e del CSS

CDR	CSS	CSS-combustibile
E' un rifiuto speciale		E' un combustibile
E' ottenuto da rifiuti urbani e rifiuti speciali non pericolosi		E' ottenuto da alcune tipologie di rifiuti urbani e rifiuti speciali non pericolosi
2 qualità	125 qualità	18 qualità
UNI 9903-1:2004	UNI EN 15359:2011	UNI EN 15359:2011
D.Lgs 152/06	D.Lgs 205/10	D.M. 22/2013

Capitolo 2

Tecnologie di rimozione dei gas acidi

I principali gas acidi prodotti nel processo di termovalorizzazione dei rifiuti sono gli acidi alogenidrici (acido cloridrico, HCl, e acido fluoridrico, HF) e gli ossidi di zolfo (quasi esclusivamente anidride solforosa, SO₂). L'emissione in atmosfera di questi composti nei fumi pone problemi di carattere ambientale, principalmente relativi all'acidificazione delle precipitazioni, e di carattere sanitario, per via della loro tossicità per l'uomo.

I limiti di emissione sono fissati dal D.Lgs 133/05 e sono riportati di seguito; tutti i valori sono riferiti a condizioni normali (T=273,15 K, P=1 atm), gas secco e tenore di ossigeno dell'11% in volume.

Tabella 2.1 - Valori limite di emissione da D.Lgs 133/05

Inquinante	Unità di Misura	Limite media giornaliera	Limite media semioraria
Polveri totali	mg/m ³ _n	10	30
TOC	mg/m ³ _n	10	20
HCl	mg/m ³ _n	10	60
HF	mg/m ³ _n	1	4
SO ₂	mg/m ³ _n	50	200
NO ₂	mg/m ³ _n	200	400
CO	mg/m ³ _n	50	100
Cd + Tl*	mg/m ³ _n	0,05	
Hg*	mg/m ³ _n	0,05	
Σ(Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V)*	mg/m ³ _n	0,5	
IPA**	mg/m ³ _n	0,01	
PCDD+PCDF**	ngTEQ/m ³ _n	0,1	

*Valore medio ottenuto con un campionamento di 1 ora

**Valore medio ottenuto con un campionamento di 8 ore

2.1 Tecnologie di rimozione dei gas acidi

La rimozione dei gas acidi può essere ottenuta tramite processi a umido, a semisecco o a secco.

I processi a umido rappresentano una tecnologia consolidata, e consentono di ottenere rendimenti molto elevati. La rimozione dei gas acidi si basa sul loro trasferimento in fase liquida all'interno di un reattore dedicato (*wet scrubber*) che permette di ottimizzare il contatto tra i fumi e il liquido assorbente. I composti alogenidrici sono molto idrofili, e la loro rimozione avviene generalmente con acqua, mentre per l'anidride solforosa, che presenta una solubilità in acqua molto ridotta, si utilizza generalmente idrossido di sodio (NaOH, noto come *soda caustica*). Il processo permette di ottenere concentrazioni a camino molto contenute (inferiori a 5 mg/m³_n) e presenta un buon effetto di controllo dei microinquinanti volatili, che condensano per via dell'abbassamento di temperatura dei fumi. I residui del processo sono costituiti dalla soluzione spurgata dalla torre di lavaggio, che richiede un

trattamento di precipitazione dal quale si ottiene un fango caratterizzato da un elevato contenuto di metalli volatili.

Nei processi a secco e semisecco la rimozione dei gas acidi si basa invece sulle reazioni di neutralizzazione che si sviluppano a seguito dell'immissione di un reagente alcalino (tipicamente idrossido di calcio o bicarbonato di sodio) all'interno del flusso dei fumi. Il contatto avviene in un reattore dedicato costituito generalmente da un tubo Venturi, che ottimizza la turbolenza e quindi la diffusione del reagente. Nei processi a secco il reagente è in forma polverulenta, nei processi a semisecco (disponibili solo con l'utilizzo di idrossido di calcio) è invece sotto forma di sospensione acquosa concentrata, il latte di calce; in ogni caso i prodotti delle reazioni sono sotto forma di polvere e richiedono una filtrazione a valle. L'utilizzo di un filtro a maniche consente di proseguire e completare le reazioni di neutralizzazione; inoltre il pannello di polvere che si forma sulla superficie delle maniche del filtro (*coating*) contribuisce ad aumentare l'efficacia di filtrazione.

Il processo presenta prestazioni variabili in funzione del reagente utilizzato e delle condizioni di reazione (in particolare temperatura e umidità). I residui sono costituiti dai sali formati nelle reazioni di neutralizzazione e dal reagente inutilizzato, la cui presenza è legata alla necessità di dosarlo in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica.

Esistono infine alcune applicazioni di controllo dei gas acidi con processi a secco ad alta temperatura, che prevedono l'iniezione direttamente nella sezione forno-caldia di reagenti a base di calcio e magnesio in grado di effettuare un primo abbattimento dei gas acidi riducendo, in caso di picchi di concentrazione a monte, il carico inquinante in ingresso alla linea fumi.

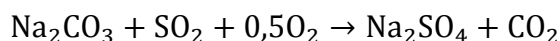
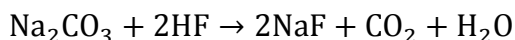
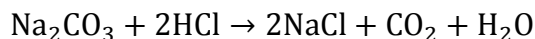
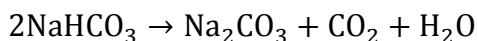
2.2 Processi a secco a bassa temperatura

Dal punto di vista impiantistico l'utilizzo di idrossido di calcio o bicarbonato di sodio non comporta differenze rilevanti: il bicarbonato richiede una macinazione a monte dell'immissione nel reattore, mentre l'idrossido di calcio può essere immesso in linea fumi senza trattamenti preventivi.

Nei processi a secco, all'iniezione dei reagenti viene generalmente abbinato il dosaggio di carbone attivo in polvere (PAC) per l'adsorbimento dei microinquinanti.

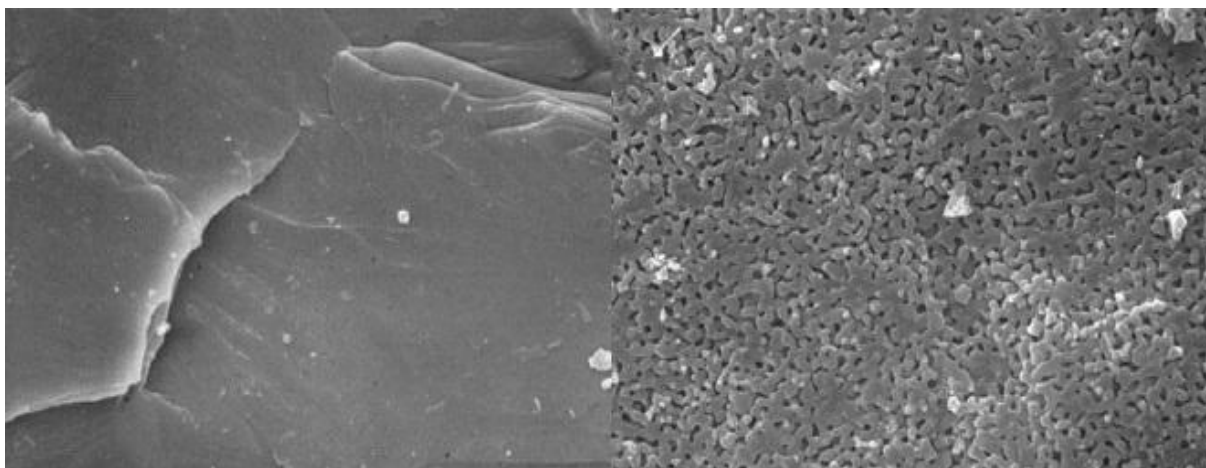
2.2.1 Bicarbonato di sodio

La rimozione dei gas acidi tramite bicarbonato di sodio (processo Solvair®, già processo Neutrec®) si basa sulle seguenti reazioni di neutralizzazione:



La prima reazione prevede la decomposizione termica del bicarbonato di sodio (NaHCO_3) in carbonato di sodio (Na_2CO_3) con rilascio di acqua e anidride carbonica; tale rilascio comporta un duplice vantaggio sul processo: rende il carbonato di sodio fortemente poroso, da cui la sua elevata superficie specifica e quindi reattività nei confronti dei gas da rimuovere, e porta a una marcata riduzione di peso (circa il 37%) dei reagenti. Questo fatto, unito all'ulteriore rilascio di gas nelle reazioni di neutralizzazione, si traduce in una minore produzione di residui con notevoli vantaggi dal punto di vista ambientale ed economico. La decomposizione del bicarbonato in carbonato risulta essere molto rapida al di sopra dei 140°C e completarsi a 190°C (Fellows e Pilat, 1990). Il bicarbonato di sodio presenta una buona affinità nei confronti dei gas acidi da trattare, il che comporta degli eccessi stechiometrici contenuti: la Solvay fornisce come indicazione valori compresi tra il 10 e il 25%.

Figura 2.1 - Vista al microscopio della superficie del bicarbonato di sodio (sinistra) e del carbonato di sodio (destra)



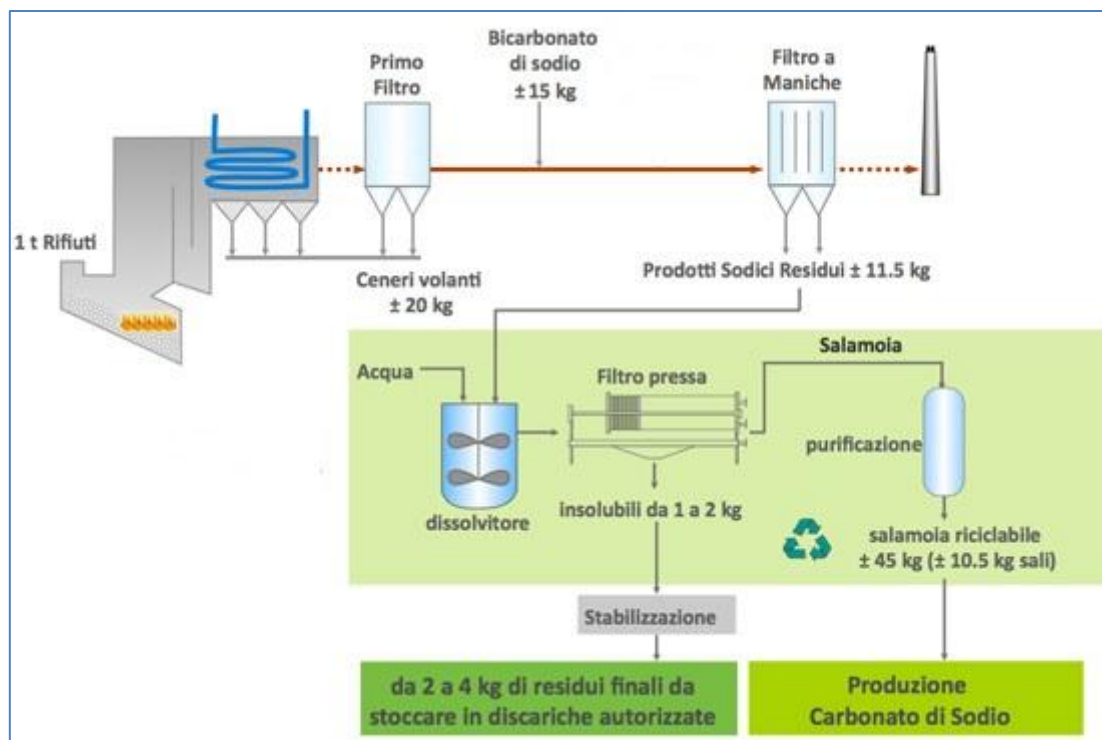
Dal punto di vista termodinamico, le reazioni di neutralizzazione sono sempre sfavorite da un aumento di temperatura (Verdone et al., 2004), mentre alcuni studi (Fellows e Pilat, 1990) evidenziano un aumento dell'efficienza di rimozione con la temperatura fino a circa 230°C ,

superati i quali non si riscontrano ulteriori variazioni fino a circa 300°C. La temperatura ottimale di esercizio si colloca perciò intorno ai 180-190°C, tali da permettere una completa decomposizione del bicarbonato di sodio senza innalzare la temperatura dei fumi a scapito del recupero energetico.

I residui del processo a secco con bicarbonato di sodio prendono il nome di PSR (Prodotti Sodici Residui) e sono costituiti principalmente dai sali formatisi durante le reazioni di neutralizzazione (cloruro di sodio, NaCl, fluoruro di sodio, NaF, solfato di sodio, NaSO₄), dall'eccesso di reagente dosato e dalle ceneri volanti. Il processo Solval® prevede la possibilità di riciclare i PSR; quest'opzione richiede la presenza di una doppia filtrazione in linea fumi, che permette di ridurre il contenuto di ceneri volanti presenti nel materiale separato dal filtro a maniche. I PSR vengono disciolti in acqua a pH controllato, con l'aggiunta di alcuni additivi non precisati, e avviati a una filtropressa; la salamoia grezza così ottenuta viene trattata con carbone attivo e resine a scambio ionico e infine riutilizzata nel processo di produzione del carbonato di sodio. Il residuo della filtropressa, stimato in circa 2-4 kg per tonnellata di rifiuto trattato, viene avviato a smaltimento in discarica.

L'assetto ottimale del processo Solvair® è riportato di seguito:

Figura 2.2 - Processo Solvair®



2.2.2 Idrossido di calcio

2.2.2.1 Produzione dell'idrossido di calcio

L'idrossido di calcio, comunemente noto come *calce idrata* o *calce spenta*, viene prodotto a partire dal calcare, una roccia molto diffusa in natura e costituita prevalentemente da carbonato di calcio (CaCO_3).

La prima fase del processo, detta *calcinazione*, prevede la cottura ad elevata temperatura del calcare, che si decompone in ossido di calcio (CaO , noto come *calce viva*) e anidride carbonica secondo la reazione:



La roccia, estratta dalle cave e frantumata grossolanamente, viene cotta in forno a temperature comprese tra 900°C e 1200°C : la reazione è infatti fortemente endotermica ($\Delta H=182 \text{ kJ/mol}$).

La cottura del calcare comporta inoltre un'elevata perdita di peso (circa il 44%) dovuta al rilascio di CO_2 , e un aumento della porosità dato che il rilascio avviene in forma gassosa. L'emissione di CO_2 , significativa dal punto di vista ambientale, è dovuta in larga parte alle caratteristiche intrinseche del processo produttivo, e solo in misura minore al contributo del combustibile necessario per far avvenire tale processo.

La seconda fase, detta *idratazione* o *spegnimento*, prevede la miscelazione dell'ossido di calcio con acqua in quantità stechiometrica rapportata alla propria affinità chimica per formare idrossido di calcio secondo la seguente reazione:

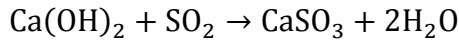
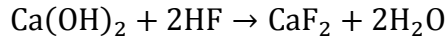
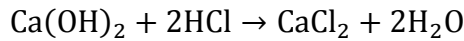


La fase di idratazione comporta un elevato rilascio di calore ($\Delta H=64 \text{ kJ/mol}$) e un'ulteriore disgregazione dei frammenti a causa dell'espansione provocata dalla trasformazione dell'ossido di calcio in idrossido. A valle dell'idratazione possono essere previste delle fasi specifiche di ulteriore macinazione e selezione del materiale in funzione delle caratteristiche desiderate per il prodotto finito.

E' proprio nella fase di idratazione che si distingue la produzione della Sorbocal®SP, oggetto del presente lavoro, da quella di idrossido di calcio tradizionale: l'idratazione in determinate condizioni di temperatura e l'aggiunta di alcuni additivi, non precisati, conferisce al prodotto l'elevata superficie specifica richiesta.

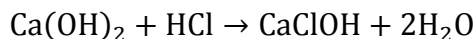
2.2.2.2 Meccanismi di reazione

La rimozione dei gas acidi tramite idrossido di calcio si basa sulle seguenti reazioni di neutralizzazione:



Chisholm (1999) ha verificato che la rimozione dell' SO_2 è favorita dalla presenza contestuale di HCl. Gli autori ipotizzano che tale comportamento sia dovuto all'elevata igroscopicità del cloruro di calcio, che assorbendo l'umidità favorisce la diffusione dell' SO_2 all'interno dei granelli di idrossido di calcio. Viceversa, la presenza di SO_2 ha un effetto molto ridotto sulla rimozione dell'HCl: in presenza di entrambi i gas la quantità totale di idrossido di calcio che reagisce rimane costante, e la frazione che reagisce con l' SO_2 cresce all'aumentare del rapporto SO_2/HCl . Questa frazione rimane tuttavia molto inferiore alla frazione che reagisce con l'HCl, per cui l'effetto complessivo sulla rimozione dell'HCl risulta modesto.

Jozewicz e Gullet (1995) hanno analizzato i residui di un reattore a scala di laboratorio evidenziando un rapporto Cl/Ca inferiore a 2. Questo può dipendere sia da un incompleto utilizzo del reagente sia dalla formazione di composti con rapporto Cl/Ca inferiore a 2. In particolare gli autori hanno proposto la reazione incompleta tra idrossido di calcio e HCl, che prevede la neutralizzazione di un solo gruppo idrossido con formazione di idrossicloruro di calcio (CaClOH):



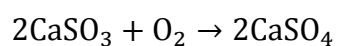
Gli autori hanno dimostrato che questa reazione risulta favorita dal punto di vista termodinamico e dalle interazioni solido-gas tipiche dei processi a secco, caratterizzati da reazioni meno complete rispetto a un processo a umido in cui le interazioni sono liquido-gas.

Yan et al. (2003) hanno condotto uno studio sulla cinetica di reazione tra idrossido di calcio e HCl, valutando il rendimento di rimozione al variare della portata dei fumi, della temperatura di reazione (da 170°C fino a 400°C) e della concentrazione di HCl (da 600 mg/m^3_n fino a 1200 mg/m^3_n). Il principale prodotto risulta essere CaClOH , mentre la presenza di CaCl_2 si riscontra solo per tempi di permanenza più elevati: l'utilizzo del reagente dipende dunque da quale prodotto si considera come finale. Dal punto di vista cinetico, una prima fase di

reazione è controllata dal trasferimento dell'HCl dalla fase gassosa alla fase solida, mentre una seconda fase è controllata dalla diffusione dell'HCl all'interno delle particelle di idrossido di calcio, ed è favorita dalla presenza di umidità, essendo l'HCl un gas molto solubile. L'aumento della concentrazione di HCl aumenta la velocità di reazione nella prima fase, ma può causare un'occlusione dei pori delle particelle di idrossido di calcio impedendo la diffusione dell'HCl e limitando l'utilizzo del reagente. Gullet et. al (1992) evidenziano inoltre che la cinetica risulta essere di ordine 1 rispetto alla concentrazione di HCl.

Bodènan e Deniard (2003) hanno condotto un'analisi approfondita con metodi ottici, chimici e termici, su campioni di residui di 13 termovalorizzatori europei. Dai risultati emergono tre importanti considerazioni:

- Il calcio risulta presente nei composti CaClOH, CaCO₃ e CaSO₄, oltre che ovviamente nell'eccesso non reagito, mentre il cloruro di calcio (CaCl₂) non è presente -oppure è potenzialmente presente per valori al di sotto della soglia di rilevabilità- in nessuno dei campioni. Questo conferma l'importanza della reazione incompleta, che comporta un notevole aumento dei consumi perché il rapporto stechiometrico tra idrossido di calcio e HCl passa da 1:2 a 1:1.
- La presenza di CaCO₃ risulta crescente con l'aumento della temperatura di reazione; in particolare valori superiori a 150°C comportano una maggiore competizione tra la neutralizzazione dei composti acidi (HCl, SO₂) e della CO₂. Dall'analisi dei residui emerge infatti che all'aumentare della temperatura di reazione dei campioni si riduce il contenuto di cloro e zolfo e aumenta il contenuto di carbonati. Dunque all'aumentare della temperatura, volendo mantenere gli stessi rendimenti di rimozione dei gas acidi, è necessario aumentare il dosaggio di idrossido di calcio per compensare l'aumento dell'interazione con la CO₂. Si tenga presente che questa competizione è dovuta esclusivamente all'elevata concentrazione di CO₂ presente nei fumi: l'idrossido di calcio presenta infatti un'affinità molto maggiore nei confronti dei gas acidi che della CO₂ (Nethe, 2008)
- Lo zolfo risulta presente solo come solfato di calcio (CaSO₄) e non come solfito (CaSO₃) il che indica lo svolgimento della reazione di ossidazione del solfito a solfato, dovuta alla presenza di ossigeno nei fumi.



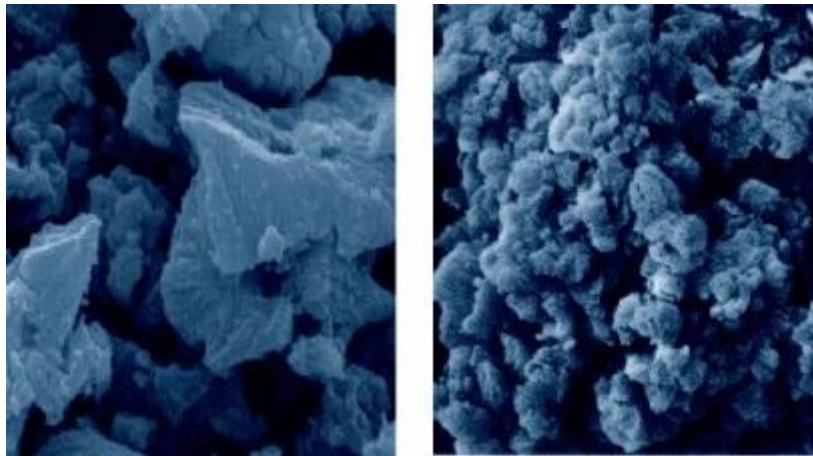
L'idrossido di calcio rispetto al bicarbonato di sodio presenta una minore affinità con i gas acidi da trattare, perciò si rende necessario un eccesso di reagente più elevato. Per contenere questo eccesso e ottimizzare l'utilizzo del reagente sono possibili alcuni accorgimenti (Nethe, 2008) tra cui il parziale ricircolo delle polveri, per aumentare il tempo di contatto tra reagenti e gas acidi, il condizionamento dei fumi, che tramite l'aumento dell'umidità favorisce la diffusione dei gas acidi all'interno delle particelle di reagente, e il miglioramento delle caratteristiche qualitative del reagente, al fine di aumentarne la reattività.

Infine, anche con l'utilizzo di idrossido di calcio le reazioni di neutralizzazione risultano termodinamicamente sfavorite dall'aumento della temperatura (Verdone et al., 2004). L'idrossido di calcio risulta però più sensibile del bicarbonato di sodio, e il valore ottimale di temperatura si colloca al di sotto dei 150°C.

2.2.2.3 Sorbacal®SP

Sorbacal®SP è un idrossido di calcio di elevata qualità sviluppato dal gruppo belga Lhoist per permettere di migliorare le prestazioni del processo a secco e le emissioni a camino, ed è caratterizzato in particolare da un elevato valore di superficie specifica.

Figura 2.3 - Vista al microscopio di un idrossido di calcio tradizionale (sinistra) e di Sorbacal®SP (destra)



Le prime attività di ricerca relative all'idrossido di calcio ad elevata superficie specifica risalgono alla metà degli anni '80, e si concentrarono inizialmente sulla diminuzione del diametro delle particelle, passando da circa a 6 μm a circa 3 μm , con conseguente aumento della superficie specifica, da circa 18 m^2/g a circa 38 m^2/g .

L'ulteriore ricerca ha portato allo sviluppo di Sorbacal®SP, idrossido di calcio ad elevata purezza, caratterizzato da un aumento del diametro mediano (nuovamente intorno a 6 μm) ma anche da un ulteriore miglioramento del valore di superficie specifica, fino a circa 45 m^2/g , e

da un notevole aumento del volume dei pori, particolarmente importante nella rimozione dell' SO_2 . La calce tradizionale ha un volume dei pori di circa $0,08\text{-}0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$, mentre Sorbacal®SP ha un valore superiore a $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$.

In tabella 2.2 sono riassunti i principali parametri d'interesse.

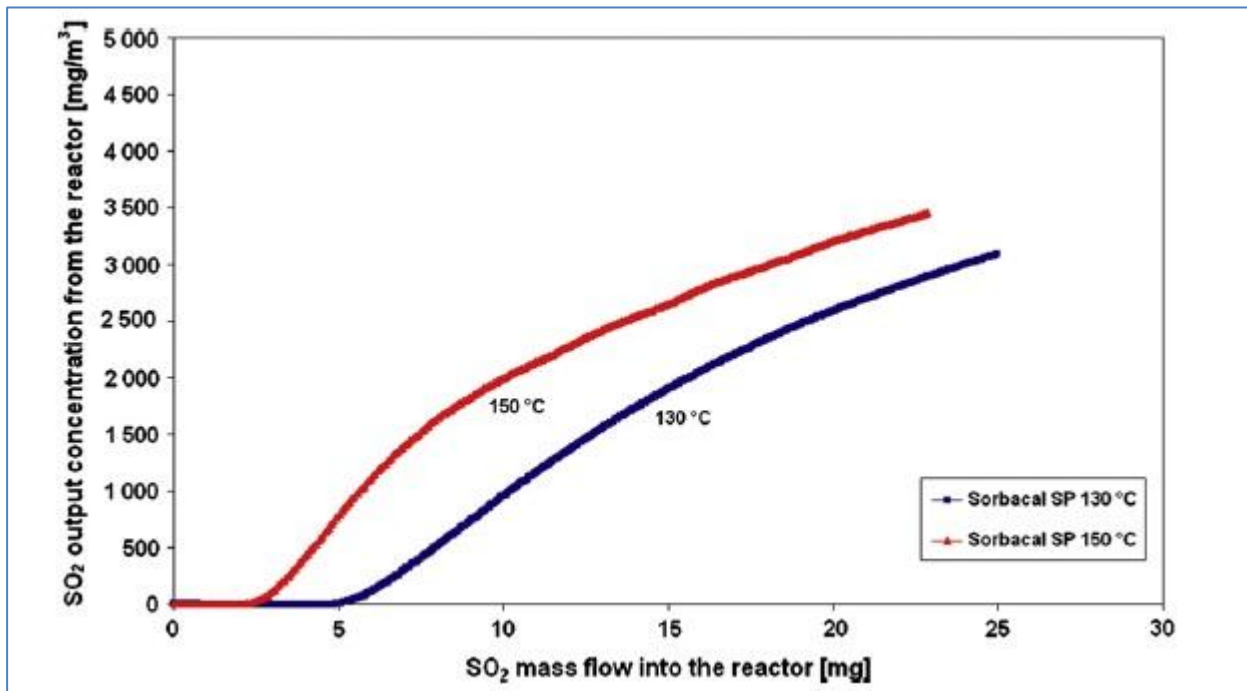
Tabella 2.2 - Caratteristiche della calce tradizionale e di Sorbacal®SP

Parametro	Calce Tradizionale	Sorbacal®SP
Contenuto di $\text{Ca}(\text{OH})_2$	>90%	>93%
Densità in mucchio	400-450 kg/m^3	380-420 kg/m^3
Superficie specifica	15-18 m^2/g	40-45 m^2/g
Volume dei pori	0,08 cm^3/g	>0,20 cm^3/g
d_{50}	6 μm	6 μm

L'elevata superficie della Sorbacal®SP le conferisce una maggiore reattività nei confronti dei gas acidi, che si traduce in un minore dosaggio di reagente rispetto a un idrossido di calcio tradizionale: le valutazioni effettuate dal gruppo Lhoist su impianti reali indicano un eccesso compreso tra il 100 e il 150%.

Hlincik e Buryan (2013) hanno analizzato il rendimento di rimozione dell' SO_2 al variare della temperatura di reazione. Tralasciando i valori assoluti dell'esperimento, relativi a un reattore a letto fisso a scala pilota e non significativi per il funzionamento di un impianto a scala reale, emerge una forte dipendenza dell'efficienza di rimozione dalla temperatura, come mostrato dal comportamento delle curve di *breakthrough* riportate di seguito.

Figura 2.4 - Curve di breakthrough di un reattore a scala pilota (Hlincik, 2013)



Gli autori hanno inoltre condotto un'analisi molto dettagliata del reagente, valutandone la composizione chimica ed elementare, tramite spettrofotometria XRF, e la curva di decomposizione termica (*termogravigramma*) tramite analisi termogravimetrica.

La spettrofotometria è una tecnica di analisi che permette di determinare la composizione di un campione, sia chimica che elementare, tramite lo studio della sua fluorescenza X, ovvero della sua emissione nella regione dello spettro elettromagnetico dei raggi X, quando viene colpito da una radiazione incidente. Ciascun composto possiede uno spettro di emissione caratteristico, che ne permette il riconoscimento. Nelle tabelle seguenti è riportata la composizione chimica ed elementare della Sorbacal®SP; il campione proviene dallo stabilimento Lhoist in Repubblica Ceca (Vàpenka Čertovy schody, *Cava della scala del diavolo*) ed è posto a confronto con un campione di calcare proveniente dalla stessa cava.

La composizione elementare riportata nello studio presenta un'ambiguità: non è infatti possibile che il contenuto di calcio sia del 99%, dato che il calcio come elemento costituisce poco più della metà (circa il 54%) del peso dell'idrossido di calcio. Gli autori non specificano il peso complessivo a cui è riferita la percentuale: è ragionevole ipotizzare che tale peso escluda i gruppi carbonato e idrossile.

Tabella 2.3 - Composizione chimica (% in peso) e granulometria del campione di Sorbacal®SP

Parametro	Sorbacal®SP	Calcare
Ca(OH) ₂	92,96	
CaCO ₃	6,43	98,98
Titolo di CaO	73,50	55,43
MgCO ₃		0,86
Granulometria		
>0,063 mm	7,30	
>0,090 mm	2,00	
>0,200 mm	0,40	

Tabella 2.4 - Composizione elementare (% in peso) del campione di Sorbacal®SP

Elemento	Sorbacal®SP	Calcare
Ca	99,29	99,25
Mg	0,48	0,52
Si	0,02	0,05
Sr	0,05	0,06
Fe	0,04	0,03
Al		0,02
P		0,01
K		0,01
Cl	0,01	0,02
S	0,08	
Mn		0,02
Ti	0,01	

La termogravimetria è una tecnica di analisi che prevede la registrazione in continuo della variazione di massa di un campione sottoposto a riscaldamento a velocità costante; l'atmosfera all'interno del forno può essere inerte o meno a seconda dell'obiettivo dello studio. Per misurare la variazione di massa viene utilizzata una bilancia termica: il braccio su cui è posto il campione viene mantenuto in posizione da un campo magnetico, e la variazione

dell'intensità del campo permette di determinare la variazione di massa del campione stesso. La bilancia può essere accoppiata ad uno spettrometro di massa, per determinare anche la natura della massa rilasciata dal campione. La prova sulla Sorbacal®SP, condotta fino a 1000°C in atmosfera di aria, ne rileva la stabilità dal punto di vista chimico-fisico fino a circa 400°C, temperatura ampiamente superiore ai valori tipici dell'esercizio di un reattore a secco.

Capitolo 3

Il termovalorizzatore di Parona

Il termovalorizzatore di Parona è situato circa 3 km a est del centro abitato di Parona, in provincia di Pavia, e si estende su un'area di circa 110.000 m²; è a servizio del bacino B della provincia di Pavia, che comprende la Lomellina e il Vogherese. L'impianto è costituito da due linee di incenerimento: la linea 1 ha una capacità autorizzata di 200.000 t/anno ed è entrata in funzione a luglio del 2000; la linea 2 è stata attivata a maggio del 2007 portando la capacità complessiva a 380.000 t/anno. Entrambe le linee sono costituite da un forno a letto fluido circolante (CFBB, *Circulating Fluidized Bed Boiler*).

Le due caldaie hanno una potenzialità rispettivamente di 82 t/h e 105 t/h di vapore, e sono entrambe dotate di una turbina a condensazione per la produzione di energia elettrica; le due linee hanno una potenza installata rispettivamente pari a 17 MW e 25.8 MW, per un totale di 42.8 MW. La produzione complessiva di energia elettrica è stata di 231 GWh nel 2012 e di 226 GWh nel 2013, mentre l'esportazione è stata di 186 GWh e 181 GWh.

Nel 2011 Lomellina Energia, la società che si occupa della gestione del termovalorizzatore, ha ricevuto la certificazione ISO 14001 (Sistema di Gestione Ambientale).

Figura 3.1 - Vista del termovalorizzatore di Parona



3.1 Preselezione del rifiuto e produzione di CDR

L'impianto di Parona riceve tre diversi flussi di rifiuti:

- Rifiuti Urbani (RU) indifferenziati.
- Rifiuti Speciali Non Pericolosi (RSNP).
- Combustibile Derivato dai Rifiuti (CDR) già pronto all'incenerimento.

Il CDR esterno viene scaricato direttamente nell'edificio di stoccaggio del materiale pronto all'incenerimento, mentre i rifiuti da trattare vengono scaricati presso la fossa, a monte dell'impianto di pretrattamento, della capacità di circa 9.000 m³.

Il rifiuto viene prelevato dalla fossa tramite una benna agganciata a un carro ponte e caricato sui nastri di alimentazione dei trituratori primari. Si tratta di tre mulini a coclea con potenzialità di 30 t/h ciascuno, che provvedono ad una prima macinazione del materiale.

Il rifiuto tritato, sempre movimentato tramite nastri, viene sottoposto a una prima deferrizzazione tramite separatori magnetici e trasferito a un vaglio che divide il materiale in tre frazioni:

- I. la frazione ricca di materiale organico (<60 mm), viene sottoposta a una seconda deferrizzazione tramite separatori magnetici e avviata a smaltimento.
- II. la frazione ricca di metalli ($60 < d < 130$ mm), viene sottoposta a rimozione dei materiali ferrosi e non ferrosi (in particolare alluminio) tramite separatori magnetici e separatori a correnti indotte, e avviata ai trituratorini secondari.
- III. la frazione combustibile (>130 mm), viene sottoposta a una seconda deferrizzazione e avviata anch'essa ai trituratorini secondari.

I trituratorini secondari sono tre mulini a martelli che permettono di controllare la pezzatura finale del materiale; date le elevate velocità di rotazione a cui operano, che comportano un rischio d'incendio, i mulini sono collocati in tre bunker di cemento armato all'esterno dell'edificio del pretrattamento.

3.2 Incenerimento e produzione di energia elettrica

Di seguito vengono descritte le principali caratteristiche della linea 2 dell'impianto, poiché su questa linea è stata condotta la sperimentazione analizzata in questo lavoro. Le due linee infatti presentano alcune differenze strutturali nate dall'esperienza maturata sulla linea 1 nei primi anni di esercizio, sia per quanto riguarda il ciclo a vapore che la linea fumi.

3.2.1 Stoccaggio e alimentazione del forno

Il CDR proveniente dal pretrattamento viene stoccato in due edifici dedicati, uno per ciascuna linea. All'interno del magazzino il materiale viene movimentato tramite ruspe e miscelato al CDR esterno, in modo da uniformare per quanto possibile le caratteristiche del materiale avviato al forno. Una volta miscelato, il materiale viene prelevato dalla ruspa e caricato sui nastri di alimentazione del forno; sono disponibili due linee di alimentazione, ciascuna con una portata pari all'intera capacità del forno. Infine, tramite una coclea, il materiale viene caricato in tre spintori idraulici (*feeder*), ciascuno con una portata pari a metà della capacità del forno, che alimentano direttamente la camera di combustione. Il materiale in eccesso viene scaricato dalla coclea su un circuito di ricircolo che permette di riportarlo nel magazzino di stoccaggio, qualora la portata dei nastri di alimento sia superiore alla portata effettivamente alimentata al forno.

3.2.2 Forno e gestione del letto fluido

Il forno è un manufatto di circa 5,5m*3,3m*55m, interamente rivestito di materiale refrattario, all'interno del quale avviene la combustione del CDR. Il materiale viene immesso in un letto di sabbia mantenuto in sospensione dalla corrente di aria primaria: la combustione che si sviluppa è più rapida, in virtù dell'elevata superficie di contatto tra combustibile e aria, e più uniforme, poiché la presenza del letto tende a livellare picchi di temperatura dovuti alle caratteristiche di materiale. E' presente un'iniezione di aria secondaria con lo scopo di completare la combustione; viene prelevata dall'edificio di stoccaggio del CDR, così da mantenerlo in depressione e prevenire la fuoriuscita di odori.

Il letto fluido del termovalorizzatore di Parona è di tipo circolante: i fumi fuoriescono dalla cima del forno trascinando le ceneri di combustione e il letto stesso. All'uscita del forno, dopo un breve tratto orizzontale (*crossover*) i fumi attraversano due cicloni che separano la frazione più pesante delle polveri, costituita per la maggior parte dalla sabbia del letto. Questa attraversa due INTREX® (*Integrated Recycle Heat Exchanger*), ovvero due surriscaldatori che permettono di recuperare il calore presente nella sabbia, e viene reimpressa nel forno: le perdite di processo sono dovute in parte alla sabbia che viene trascinata all'interno dei fumi, in parte alla sabbia che viene eliminata (insieme alla frazione più pesante delle ceneri di combustione, ai metalli e ai materiali inerti) tramite quattro scarichi alla base del forno per mantenere costante il livello del letto. Il materiale scaricato viene raffreddato, vagliato per separare le ghiaie e i metalli, e inviato al silo delle ceneri pesanti, avente una capacità di 100 m³. Viene poi avviato a smaltimento con codice CER 19.01.12, la cui dicitura è "*ceneri pesanti e scorie non contenenti sostanze pericolose*".

Il forno è dotato di 4 bruciatori a metano, necessari per raggiungere la temperatura di esercizio (almeno 850°C) in fase di avviamento e per mantenerla qualora il materiale avviato a combustione presenti caratteristiche scadenti, per esempio un contenuto elevato di umidità o di frazioni inerti. Si tenga presente che, al contrario di un forno a griglia, un forno a letto fluido presenta un tempo di residenza del materiale molto contenuto perciò non è necessario avviare i bruciatori per completare la combustione prima di procedere al raffreddamento. Vengono però utilizzati, in fase di spegnimento, per rendere più graduale l'abbassamento di temperatura, così da limitare le sollecitazioni subite dai materiali di rivestimento del forno.

3.2.3 Ciclo termico

Il recupero del calore sviluppato dalla combustione del CDR avviene tramite un ciclo a vapore. L'acqua, proveniente in parte dallo scarico della turbina che viene condensato e in parte dalla rete, percorre la linea fumi nel verso opposto ai fumi stessi: attraversa l'economizzatore di bassa pressione, il degasatore, l'economizzatore di alta pressione e viene convogliata nel corpo cilindrico, ovvero il generatore di vapore posto al di sopra del forno. Il vapore prodotto attraversa gli evaporatori e i surriscaldatori, posti subito dopo i cicloni, gli INTREX® e viene poi avviato in turbina a 440°C e 62 bar. Lo scarico della turbina viene raffreddato fino a circa 50°C da due condensatori ad aria e inviata a un serbatoio di raccolta (*pozzo caldo*) dal quale viene reimpressa in circolo.

3.2.4 Linea fumi

Il sistema di trattamento dei fumi della linea 2 processa in media circa 190.000 m³_n/h, ed è così configurata:

- Iniezione di urea in camera di combustione, per il controllo degli ossidi di azoto.
- 6 cicloni, per l'abbattimento iniziale delle polveri.
- Reattore a secco con iniezione di bicarbonato, Sorbacal®SP e carbone attivo, per il controllo dei gas acidi e dei microinquinanti.
- Filtro a maniche, per l'abbattimento finale delle polveri.

Sono inoltre presenti delle tramogge di raccolta anche alla base dei componenti della linea fumi non dedicati alla separazione delle polveri (surriscaldatori, evaporatori, economizzatori).

Il materiale raccolto nelle tramogge dei surriscaldatori e quello separato dai cicloni viene inviato al silo delle ceneri intermedie, avente una capacità di 210 m³, tramite un sistema di trasporto meccanico. Il materiale accumulato sulle maniche del filtro viene periodicamente rimosso tramite un sistema di pulizia ad aria compressa e raccolto in quattro tramogge; insieme al materiale raccolto nelle tramogge degli economizzatori viene inviato al silo delle ceneri finali, avente una capacità di 330 m³, tramite un sistema di trasporto pneumatico.

Entrambi i flussi di ceneri vengono avviati a smaltimento con codice CER 19.01.05*, la cui dicitura è "*residui di filtrazione prodotti dal trattamento dei fumi*".

Un ventilatore alla base del camino (*ID fan*) mantiene l'intero impianto in depressione, per garantire la corretta circolazione dei fumi, prevenire ritorni di fiamma dal forno e mantenere lo strato di reagenti aderente alle maniche del filtro.

3.2.5 Monitoraggio delle emissioni

3.2.5.1 Macroinquinanti

Il monitoraggio delle emissioni di macroinquinanti viene effettuato in continuo tramite rilevatori FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) a camino; i dati vengono elaborati, registrati e archiviati dallo SME (*Sistema di Monitoraggio delle Emissioni*), che riceve inoltre dal DCS (*Distributed Control System*) alcuni parametri di processo e lo stato dell'impianto. Questo può assumere quattro valori:

- Fermo: temperatura inferiore a 200°C, alimentazione interrotta.
- Marcia a gas: temperatura inferiore a 850°C, alimentazione a metano.
- Marcia a CDR: temperatura superiore a 850°C, alimentazione a CDR e/o a metano.
- Blocco: temperatura superiore a 200°C, alimentazione interrotta.

I valori delle emissioni vengono registrati soltanto a impianto in marcia a CDR; in tutti gli altri casi infatti l'alimentazione del rifiuto è interrotta.

Lo SME è accessibile in qualunque momento da parte dell'ente di controllo, ARPA Lombardia.

3.2.5.2 Microinquinanti

Il monitoraggio delle emissioni di microinquinanti viene effettuato tramite campionamenti a camino e analisi offline con il metodo filtro-condensatore. I campionamenti sono di due tipi:

- trimestrali della durata di 8 ore. Sono condotti in accordo alla normativa UNI EN 1948-1 e sono riconosciuti ai fini della verifica del rispetto dei limiti di emissione.
- mensili della durata di 15 giorni. Sono condotti in continuo tramite campionatori automatici DECS, ma non sono riconosciuti perché la metodologia di campionamento non è pienamente in accordo con la normativa UNI EN 1948-1; è attualmente in fase di lavoro la parte quinta della norma (UNI EN 1948-5) relativa ai campionamenti di lungo periodo.

3.3 Descrizione della sperimentazione

La linea 2 nasce con un sistema di controllo dei gas acidi a secco mediante bicarbonato di sodio. Nel corso del tempo sono però sorti alcuni problemi, in particolare un consumo molto elevato di bicarbonato (con punte di oltre 2.000 kg/h) e la necessità a tratti di rallentare la marcia dell'impianto per rispettare i limiti di emissione in presenza di picchi di HCl a monte particolarmente elevati.

A partire da ottobre 2012 è perciò cominciata la sperimentazione di un nuovo assetto di funzionamento della linea fumi: il bicarbonato è stato portato al suo minimo tecnico (pari a circa 110-114 kg/h) e contemporaneamente è cominciato il dosaggio del prodotto Sorbacal®SP. La necessità di mantenere in funzione il dosaggio di bicarbonato è legata al simultaneo dosaggio di carbone attivo (PAC): la linea di trasporto è infatti la stessa del bicarbonato, e dato che la portata di carbone attivo è modesta (40 kg/h) rispetto al dimensionamento della linea si teme di non garantire un'adeguata distribuzione del reagente in linea fumi.

Per l'avvio della sperimentazione sono state necessarie alcune modifiche, piuttosto limitate, alla struttura dell'impianto: in un'ottica di reversibilità della sperimentazione e di contenimento dei costi si è scelto di sfruttare il silo di stoccaggio della linea 1, che già prevedeva il funzionamento a calce idrata. E' stata dunque sostituita la calce tradizionale con il prodotto Sorbacal®SP ed è stata realizzata una nuova linea di trasporto per permettere l'iniezione del reagente anche sulla linea 2.

Il dosaggio del nuovo reagente, sulla base di altre esperienze di sostituzione del bicarbonato con la Sorbacal®SP, è stato inizialmente fissato nell'intervallo compreso tra 600 kg/h e 1.500 kg/h. Il limite inferiore di questo intervallo è stato però rapidamente abbassato, modificando la velocità di rotazione del motore della seconda coclea di estrazione, in virtù delle prestazioni ottenute con il nuovo reagente: attualmente il dosaggio minimo è di 200 kg/h, e non è possibile ridurlo ulteriormente senza una sostituzione della coclea.

3.3.1 Descrizione del sistema di dosaggio

Il silo di stoccaggio della Sorbacal®SP ha una capacità di 170 m³. Alla base del silo si trova una prima coclea di estrazione che permette di caricare un piccolo silo secondario, di circa m³; la coclea lavora in funzione del livello del silo secondario, garantendo che rimanga entro un range predefinito. Alla base del silo secondario si trova una seconda coclea di estrazione

che permette di caricare la linea di trasporto tramite una valvola *flip-flap*; un compressore a valle della valvola garantisce poi il trasporto pneumatico e l'iniezione della calce nel reattore.

Per limitare i rischi di intasamento della linea di trasporto, quando il sistema di controllo interrompe il dosaggio di calce (come descritto nel paragrafo 4.9) la coclea e il compressore continuano a lavorare per circa 60 secondi, così da completare lo svuotamento della coclea stessa e della linea di trasporto.

Capitolo 4

Risultati della sperimentazione

4.1 Analisi ed elaborazione preliminare dei dati

Per prima cosa è stato necessario individuare i periodi di riferimento per effettuare il confronto tra i due scenari. I dati disponibili vanno dal 1 Gennaio 2012 al 15 Dicembre 2013, e il dosaggio di Sorbacal®SP è cominciato il 22 Ottobre 2012; l'impianto inoltre è stato fermo a causa di un guasto al DCS nei primi mesi del 2013, e ha ripreso a funzionare a pieno regime il 16 Marzo 2013. Il periodo adatto al confronto risulta perciò essere da Aprile a Settembre.

Tabella 4.1 - Dettagli degli scenari analizzati

Scenario	Periodo	Bicarbonato	Sorbacal®SP	Linea
A	Aprile-Settembre 2012	Sì	No	2
B	Aprile-Settembre 2013	Sì	Sì	2

Una volta individuati i due periodi di riferimento è stato necessario estrarre dal DCS i dati effettivamente registrati ad impianto in marcia: il criterio scelto si basa sulla velocità di rotazione dei motori dei feeder di alimentazione del rifiuto al forno. Su indicazione del gestore si è assunto l'impianto fermo quando la velocità complessiva dei tre feeder non supera i 400 rpm.

E' stato poi necessario eliminare da entrambi gli scenari i dati caratterizzati da uno o più valori anomali o non disponibili, dovuti a malfunzionamenti dei sistemi di rilevamento, oppure non validi ai fini dell'analisi. Oltre ai dati con concentrazione di HCl nulla a camino e/o a monte, sono stati eliminate anche le due seguenti categorie di dati:

1. Valori di umidità e/o ossigeno a monte e/o a camino non disponibili: questi dati sono stati eliminati perché l'indisponibilità dell'umidità o dell'ossigeno non permette di riferire la concentrazione di HCl alle condizioni dei fumi di riferimento previste dalla normativa (gas secco e 11% di ossigeno). I dati del DCS sono infatti normalizzati rispetto alla pressione e alla temperatura, ma non rispetto alle condizioni di umidità e di ossigeno richieste.
2. Portata di CDR nulla con impianto regolarmente in marcia: questi dati sono stati eliminati perché non permettono di valutare gli indicatori relativi alla quantità di rifiuti, quali ad esempio la produzione specifica di HCl e il consumo specifico di reagenti.

Infine stati invalidati, nello scenario B, i dati caratterizzati da dosaggio di Sorbacal®SP nullo. Tali dati, pur essendo regolari e dovuti a un malfunzionamento o intasamento del sistema di dosaggio del reagente, sono stati eliminati per caratterizzare correttamente lo scenario B, che prevede il dosaggio combinato di entrambi i reagenti.

Tabella 4.2 - Dettaglio dei dati disponibili, eliminati ed effettivamente analizzati nello scenario A

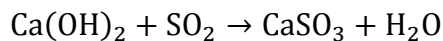
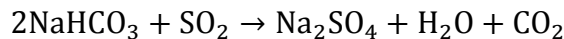
Scenario A	Ore totali	Ore fermo	Ore eliminate	Ore effettive
Aprile 2012	720	27	24	669
Maggio 2012	744	212	17	515
Giugno 2012	720	46	1	673
Luglio 2012	744	162	9	573
Agosto 2012	744	117	33	594
Settembre 2012	720	47	11	662
TOTALE	4392	611	95	3686

Tabella 4.3 - Dettaglio dei dati disponibili, eliminati ed effettivamente analizzati nello scenario B

Scenario B	Ore totali	Ore fermo	Ore eliminate	Ore effettive
Aprile 2013	720	73	14	633
Maggio 2013	744	41	62	641
Giugno 2013	720	32	14	674
Luglio 2013	744	170	44	530
Agosto 2013	744	70	40	634
Settembre 2013	720	175	16	529
TOTALE	4392	561	190	3641

4.1.1 Valutazione della concentrazione di SO₂

Nell'analisi svolta in questo lavoro le prestazioni della linea fumi sono state valutate con riferimento unicamente all'acido cloridrico (HCl). Tuttavia il dosaggio di reagenti alcalini serve a controllare anche altri gas acidi, in particolare l'anidride solforosa (SO₂) e l'acido fluoridrico (HF). Quest'ultimo dal 2012 non fa più parte degli inquinanti monitorati, e dunque non è possibile includerlo nell'analisi. La scelta di trascurare l'SO₂ è stata fatta invece sulla base delle concentrazioni riscontrate; a partire dalle reazioni di neutralizzazione:



otteniamo un dosaggio specifico pari a 2,625 kg/kg_{SO2} per il bicarbonato e pari a 1,157 kg/kg_{SO2} per la calce, valori sostanzialmente analoghi a quelli relativi all'HCl.

Considerando che le concentrazioni di SO₂ nei fumi sono da due a tre ordini di grandezza inferiori a quelle di HCl (oltre il 75% dei valori medi orari sono inferiori a 1 mg/m³_n) appare ampiamente giustificato il fatto di trascurare l'impatto della presenza dell'SO₂ sul funzionamento della linea fumi. Si riportano in tabella 4.4 le medie mensili della concentrazione di SO₂ a camino.

Tabella 4.4 - Concentrazione SO₂ a camino (mg/m³_n)

Anno	Aprile	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre
2012	0,04	0,01	0,02	0,06	0,10	0,04
2013	0,05	0,02	0,01	0,02	0,06	0,04

Prima di procedere con l'analisi dei dati, si riportano di seguito i parametri considerati e il relativo riferimento temporale.

Tabella 4.5 - Parametri considerati nell'analisi

Parametro	Riferimento temporale
<ul style="list-style-type: none"> • Portata CDR al forno • Concentrazione HCl a monte • Percentuale umidità e ossigeno a monte • Concentrazione HCl a camino • Percentuale umidità e ossigeno a camino • Portata bicarbonato • Portata Sorbacal®SP • Portata fumi a camino • Temperatura del reattore 	Media oraria
<ul style="list-style-type: none"> • Produzione di ceneri leggere 	Dati mensili
<ul style="list-style-type: none"> • Analisi CDR • Analisi ceneri leggere 	Dati semestrali

4.2 Confronto delle condizioni di funzionamento dell'impianto

In questa prima parte dell'analisi sono stati calcolati gli indicatori relativi al regime di funzionamento dell'impianto, riportati in tabella 4.6, e sono stati confrontati i valori di questi indicatori nei due scenari.

Tabella 4.6 - Indicatori relativi alle condizioni di funzionamento dell'impianto

Indicatore	Unità di Misura
Quantità totale rifiuti alimentati al forno	t
Portata oraria rifiuti alimentati al forno	t/h
Concentrazione di HCl a monte	mg/m ³ _n
Produzione specifica di HCl	kg/t _{Rifiuto}

In tabella 4.7 sono riportate le statistiche descrittive degli indicatori analizzati sull'intero periodo in entrambi gli scenari. Viene riportato anche il carico di HCl a monte, che è stato utilizzato nell'effettuare l'analisi dei dati ma non direttamente nel confronto tra scenari; questo

perché, essendo modesta la variazione della portata di fumi tra i due scenari, l'informazione risulta fortemente correlata alla concentrazione di HCl nei fumi.

Tabella 4.7 - Statistiche di base degli indicatori delle condizioni di funzionamento dell'impianto

Scenario	Totale rifiuti [t _{RIF}]	Portata rifiuti [t _{RIF} /h]	HCl a monte [mg/m ³ _n]	HCl a monte [kg/t _{RIF}]	HCl a monte [kg/h]
A	80.228	21,22±4,19	637,70±231,66	7,47±3,63	153,00±56,58
B	85.718	22,37±3,56	459,78±160,75	4,98±2,12	108,43±38,98

Il confronto tra i due scenari è stato effettuato tramite un test d'ipotesi, richiamato nel paragrafo seguente.

4.2.1 Il test Z per l'uguaglianza della media di due campioni

Un test è uno strumento che permette di valutare la bontà di un'ipotesi, detta ipotesi nulla, relativa a uno o più campioni di dati. Nel presente lavoro l'ipotesi nulla è che la media dell'indicatore considerato sia la medesima nei due scenari, o in altre parole che l'eventuale differenza riscontrata sia esclusivamente dovuta al caso e non a un'effettiva differenza tra i due scenari. Il risultato di un test statistico è un valore, detto p-value, definito come "la probabilità che si verifichi un risultato altrettanto o più estremo di quello osservato essendo vera l'ipotesi nulla". Tale valore è una misura della probabilità che l'ipotesi nulla sia vera: più è piccolo, più siamo portati a rifiutare l'ipotesi nulla e dunque ad affermare che esiste una differenza tra i due scenari; il valore di soglia comunemente accettato è 0.05, pari ad una probabilità del 5% di commettere un errore accettando l'ipotesi nulla.

Il test applicato è un test a due code sull'uguaglianza della media di un campione normale nota la varianza, noto come test Z. Le due ipotesi necessarie per applicare questo test in modo rigoroso, cioè la distribuzione normale del campione e la conoscenza esatta della varianza, si possono assumere verificate alla luce del gran numero di dati a disposizione: il Teorema Centrale del Limite garantisce la convergenza della distribuzione della media campionaria a una normale, mentre l'ipotesi di conoscenza esatta della varianza viene comunemente accettata per campioni con dimensione maggiore di 30.

La statistica test utilizzata è così formulata:

$$Z = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \sim N(0,1)$$

dove \bar{X} è la media campionaria e S la varianza campionaria.

Il p-value si determina utilizzando la funzione di ripartizione della distribuzione normale standard:

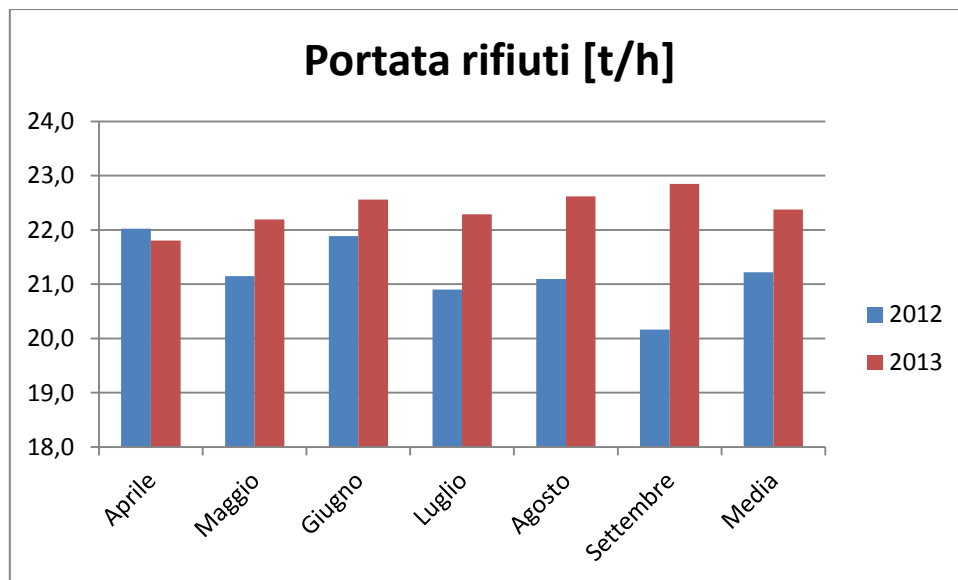
$$p = 2(1 - \phi(Z))$$

Tutti i p-value, con tre sole eccezioni, risultano nulli ($< 10^{-4}$) confermando la differenza in termini statistici di tutti gli indicatori dei due scenari. Si tenga presente inoltre che due dei tre p-value non nulli sono comunque ampiamente inferiori alla soglia di accettazione.

4.2.2 Portata di rifiuti alimentari al forno

Per prima cosa si riportano le medie mensili della portata di rifiuti alimentari al forno nei due scenari.

Figura 4.1 - Portata rifiuti alimentari al forno



Tra i due scenari c'è un aumento del 6,84% della quantità totale di rifiuti trattati e del 5,45% della portata di rifiuti alimentari al forno. Tuttavia l'impatto di questa differenza sulle prestazioni della linea fumi non è rilevante: a una variazione della portata di rifiuti alimentari corrisponde infatti una variazione della portata di aria primaria, dunque una variazione del carico di HCl a monte della linea fumi ma non della sua concentrazione.

A supporto di quest'affermazione si riportano gli *scatter-plot* della portata di rifiuti e della concentrazione di HCl a monte in entrambi gli scenari: gli indici di correlazione sono pressoché nulli (0,052 nel 2012 e 0,029 nel 2013) a conferma dell'assenza di un legame tra le due variabili.

Tabella 4.8 - Portata rifiuti alimentati al forno

Mese	Anno	Totale rifiuti [t _{RIF}]	Portata rifiuti [t _{RIF} /h]	p-value	Variazione [%]
Aprile	2012	15.261	22,02±3,78	0,3504	-1,00
	2013	14.106	21,80±4,73		
Maggio	2012	11.250	21,15±4,11	0,0000	+4,95
	2013	15.602	22,19±3,95		
Giugno	2012	14.753	21,89±3,77	0,0018	+3,07
	2013	15.521	22,56±4,17		
Luglio	2012	12.166	20,90±4,70	0,0000	+6,61
	2013	12.792	22,28±2,34		
Agosto	2012	13.226	21,09±4,22	0,0000	+7,23
	2013	15.245	22,62±2,45		
Settembre	2012	13.572	20,17±4,24	0,0000	+13,30
	2013	12.453	22,85±2,47		
Media	2012	80.228	21,22±4,19	0,0000	+5,45
	2013	85.718	22,37±3,56		

Figura 4.2 - Scatter-plot della portata di rifiuti e dell'HCl a monte nello scenario A

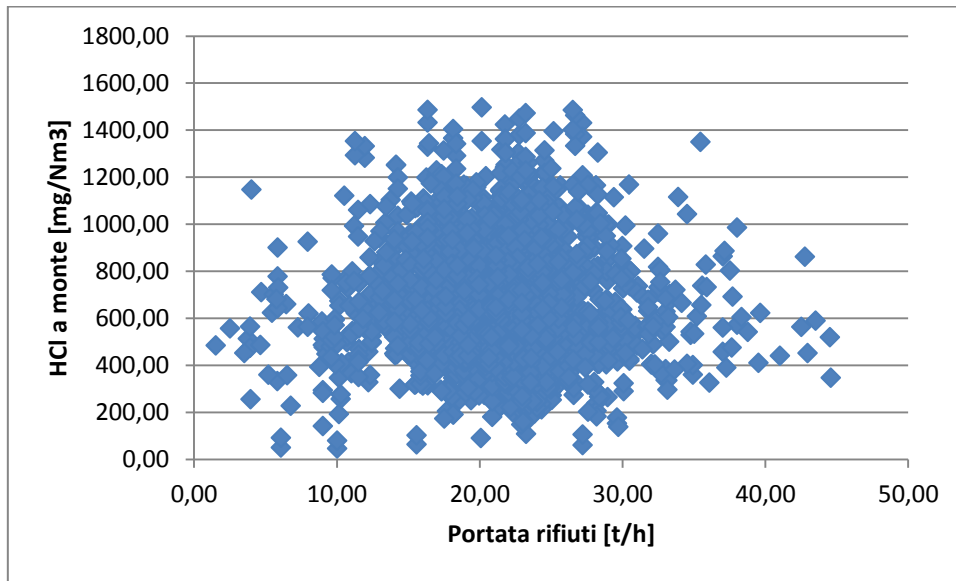
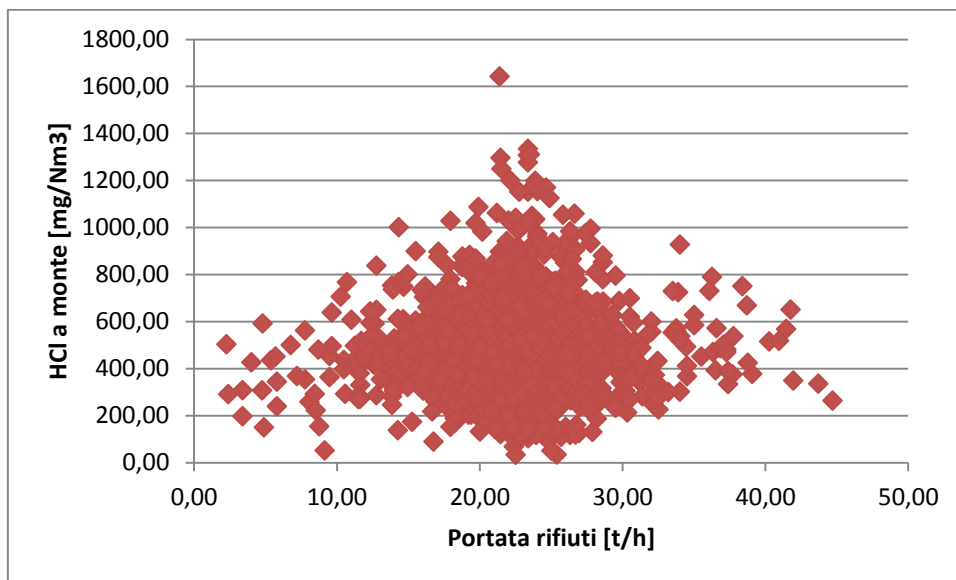


Figura 4.3 - Scatter-plot della portata di rifiuti e dell'HCl a monte nello scenario B



4.2.3 Concentrazione di HCl a monte della linea fumi

Per prima cosa si riportano le medie mensili della concentrazione di HCl a monte della linea fumi nei due scenari, in termini assoluti (mg/m^3_n) e specifici ($\text{kg}/\text{t}_{\text{Rifiuto}}$).

Figura 4.4 - Concentrazione di HCl a monte

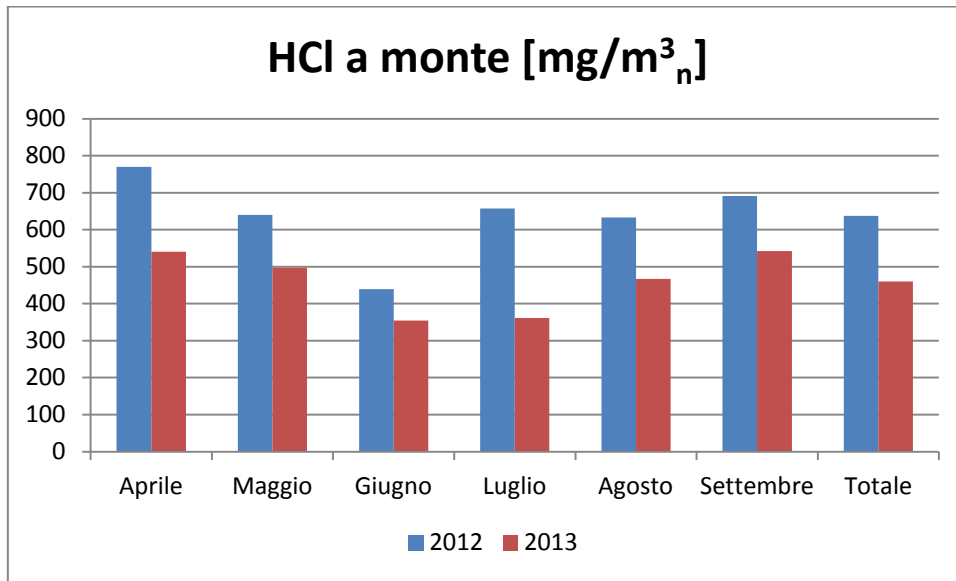
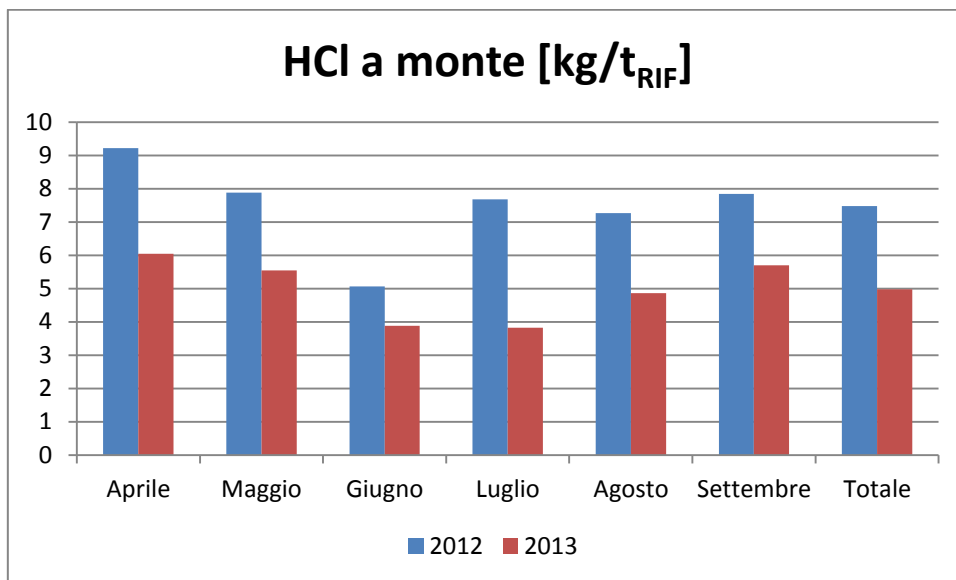


Figura 4.5 - Produzione specifica di HCl



In tabella 4.9 sono riportati i valori mensili e annuali della concentrazione di HCl a monte della linea fumi. Nello scenario B si riscontra una diminuzione del 27,9% della concentrazione di HCl a monte della linea fumi, e del 33,44% della produzione specifica: è dunque opportuno condurre un'analisi dettagliata della composizione del rifiuto alimentato nei due periodi considerati per giustificare questa variazione, altrimenti di difficile interpretazione.

Tabella 4.9 - Concentrazione di HCl a monte e produzione specifica di HCl

Mese	Anno	HCl a monte [mg/m ³ _n]	p-value	Variazione [%]	HCl a monte [kg/t _{RIF}]	p-value	Variazione [%]
Aprile	2012	769,73±278,54	0,0000	-29,74	9,22±4,29	0,0000	-34,41
	2013	540,81±155,09			6,05±2,14		
Maggio	2012	640,02±209,65	0,0000	-22,37	7,89±3,51	0,0000	-29,71
	2013	496,87±167,01			5,54±2,46		
Giugno	2012	438,85±160,07	0,0000	-19,17	5,06±2,19	0,0000	-23,40
	2013	354,72±85,04			3,88±1,71		
Luglio	2012	657,41±226,98	0,0000	-45,02	7,68±3,10	0,0000	-50,28
	2013	361,43±154,40			3,81±1,60		
Agosto	2012	633,42±172,66	0,0000	-26,34	7,27±4,18	0,0000	-33,12
	2013	466,56±121,18			4,86±1,50		
Settembre	2012	691,39±167,54	0,0000	-21,59	7,85±2,67	0,0000	-27,42
	2013	542,15±156,95			5,69±2,00		
Media	2012	637,70±231,66	0,0000	-27,90	7,47±3,63	0,0000	-33,44
	2013	459,78±160,75			4,98±2,12		

4.2.4 Caratteristiche dei rifiuti alimentati al forno

Il CDR alimentato al forno è in parte prodotto presso l'impianto stesso ("CDR interno") a partire da Rifiuti Urbani (RU) e Rifiuti Speciali Non Pericolosi (RSNP), e in parte prodotto presso altri impianti ("CDR esterno") dato che la capacità della fase di pretrattamento del rifiuto (circa 700 t/giorno) è inferiore alla capacità di incenerimento (circa 1.000 t/giorno).

4.2.4.1 Composizione merceologica

L'unico dato disponibile relativo alla percentuale delle tre componenti (RU, RSNP, CDR esterno) è il valore cumulato annuale dei conferimenti. E' necessario però valutare il rendimento della fase di produzione del CDR interno, poiché durante le fasi di raffinazione vi è una rimozione di parte del materiale dal flusso del rifiuto che comporta una perdita di peso; questa perdita è inoltre variabile nel tempo, perché dipende dal contenuto di materiale estraneo del rifiuto in ingresso al pretrattamento. L'indicazione del gestore è di un rendimento

compreso tra il 70 e il 75%; si è perciò assunto che il CDR prodotto sia pari al 72,5% dei rifiuti urbani e speciali non pericolosi conferiti all'impianto. Il confronto tra i valori assoluti dei flussi non è significativo, poiché il dato del 2012 non comprende il mese di Dicembre.

Si riscontra un incremento dal 42% al 46% (pari a un +9,21%) della componente di CDR esterno.

Tabella 4.10 - Composizione percentuale del rifiuto conferito e del rifiuto alimentato al forno

Anno	Rifiuto conferito		Rifiuto alimentato al forno		
	RU [t]	RSNP [t]	CDR interno [t]	CDR esterno [t]	Totale [t]
2012 ^[1]	98.500	63.368	117.355	85.402	202.757
	60,85%	39,15%	57,88%	42,12%	
2013 ^[2]	99.796	66.345	120.452	102.610	223.062
	60,07%	39,93%	54,00%	46,00%	

^[1] Valori al 29/11/2012

^[2] Valori al 31/12/2013

4.2.4.2 Analisi qualitative

Il materiale trattato è sottoposto ad analisi periodiche, necessarie per verificare il rispetto delle caratteristiche qualitative previste dalla normativa. Nel dettaglio:

- il CDR interno è sottoposto ad analisi semestrali.
- il CDR esterno è sottoposto ad analisi semestrali sia da parte del fornitore che del gestore dell'impianto.

Il contenuto di cloro del CDR interno, riportato in tabella 4.11, risulta più elevato nel 2013 che nel 2012, in contrasto con la diminuzione di HCl riscontrata a monte della linea fumi.

Tabella 4.11 - Contenuto di cloro del CDR interno

09.03.2012	28.09.2012	08.04.2013	11.11.2013
0,44%	0,39%	0,64%	0,46%

Il contenuto medio di cloro del CDR esterno è invece più difficile da quantificare, poiché richiede di incrociare le analisi periodiche (3/4 analisi all'anno su oltre 70 fornitori) con i relativi conferimenti. Sono perciò stati selezionati solo i principali fornitori, che

rappresentano circa l'80% dei rifiuti conferiti, per ottenere una valutazione di massima: i risultati indicano un contenuto di cloro stabile tra il 2012 e il 2013 pari circa allo 0,33%. Si tenga però presente che questa valutazione è condizionata dal fatto che le analisi sui diversi fornitori non sono effettuate nello stesso momento, ma sono distribuite nel corso dell'anno.

A fronte di un contenuto di cloro stabile nel CDR esterno e in aumento nel CDR interno, appare del tutto incomprensibile la variazione di HCl riscontrata a monte della linea fumi; l'unica spiegazione di questo fatto è che le analisi sul rifiuto alimentato al forno, che per sua natura è fortemente eterogeneo, non siano rappresentative dei reali valori medi del CDR incenerito.

4.3 Confronto delle prestazioni della linea fumi

In questa seconda parte sono stati calcolati gli indicatori relativi al funzionamento della linea fumi, riportati in tabella 4.12, e sono stati confrontati i valori di questi indicatori nei due scenari.

Tabella 4.12 - Indicatori relativi alle prestazioni della linea fumi

Indicatore	Unità di misura
Concentrazione di HCl a camino	mg/m ³ _n
Consumo di reagenti	kg _{Reagenti} /h
Eccesso di reagenti	%
Consumo specifico di reagenti	kg _{Reagenti} /t _{Rifiuto}
Efficienza specifica di rimozione	g _{HCl} /kg _{Reagenti}

Prima di procedere al confronto dettagliato degli indicatori, si riportano le statistiche descrittive sull'intero periodo in entrambi gli scenari.

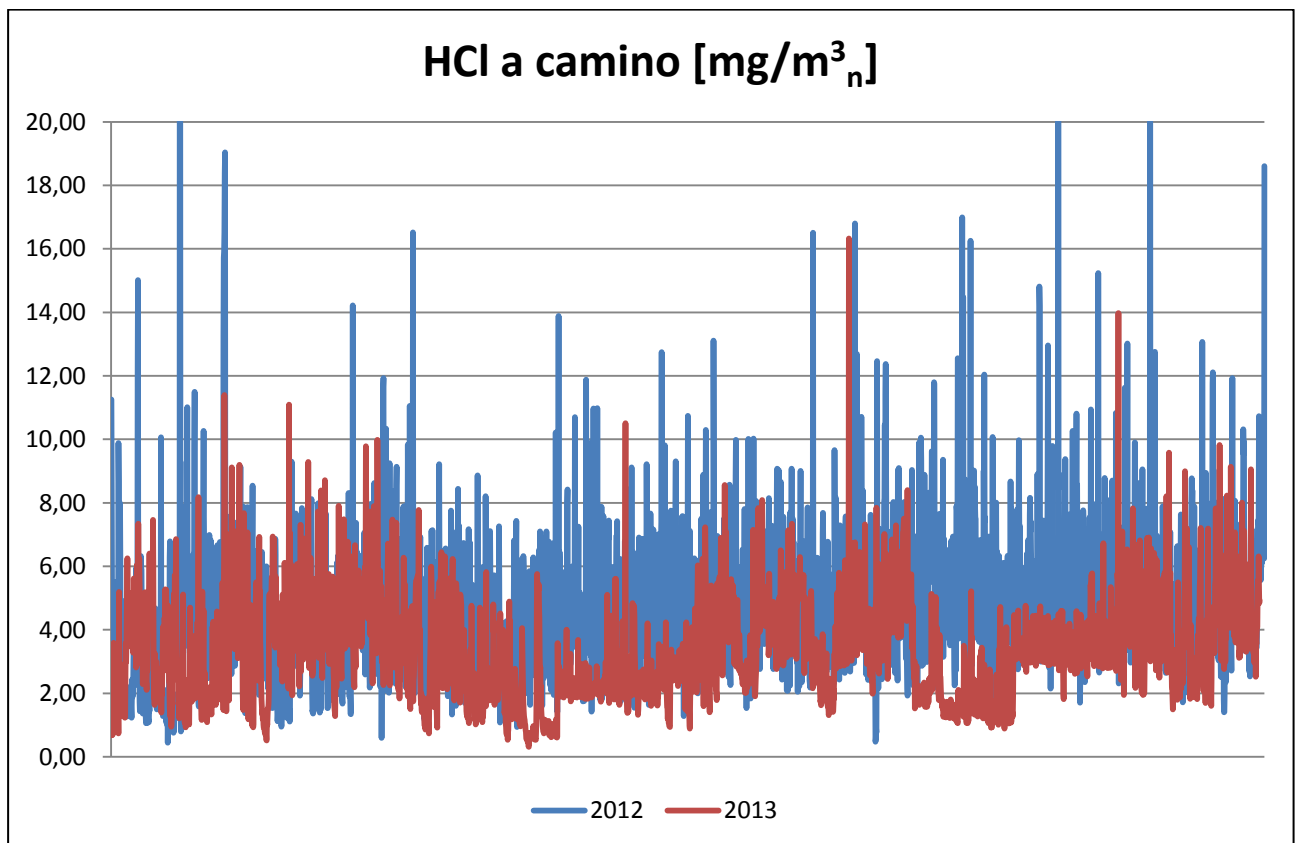
Tabella 4.13 - Statistiche di base degli indicatori relativi alle prestazioni della linea fumi

Scenario	HCl a camino [mg/m ³ _n]	Consumo totale di reagenti [kg _{REAG} /h]	Eccesso [%]	Consumo specifico di reagenti [kg _{REAG} /t _{RIF}]	Efficienza specifica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]
A	4,74±2,32	1093,29±600,73	212,95	53,83±36,31	165,53±64,30
B	3,37±1,66	394,91±175,83	198,32	18,24±10,13	286,89±87,42

4.3.1 Concentrazione di HCl a camino

Per prima cosa si riporta il grafico dell'andamento della concentrazione di HCl a camino, parametro essenziale per valutare le prestazioni della linea fumi. I valori riportati sono relativi alla media oraria, mentre il limite di emissione (10 mg/m^3_n) è relativo alla media giornaliera; il limite relativo alla media semi-oraria (60 mg/m^3_n) si trova fuori scala e non viene mai superato, coerentemente con il fatto che i dati utilizzati sono relativi alla media oraria.

Figura 4.6 - Concentrazione di HCl a camino



Dal grafico 4.6 e dalla tabella 4.14, nella quale sono riportati i corrispondenti valori mensili e annuali, è possibile trarre due conclusioni:

- nello scenario A la prestazione in termini di emissioni medie è buona, con un valore di concentrazione di HCl a camino sull'intero periodo pari a $4,74 \text{ mg/m}^3_n$. Tuttavia si riscontra una notevole oscillazione delle emissioni: ben 72 valori, pari all'1,95%, superano il limite giornaliero. Tale dato appare piuttosto critico considerando che la normativa impone che al massimo il 3% delle medie semiorarie superino il limite giornaliero. La media dei valori fuori soglia è pari a $13,89 \text{ mg/m}^3_n$ e il valore massimo $46,55 \text{ mg/m}^3_n$.

- nello scenario B la prestazione complessiva è migliore, con un valore medio di concentrazione di HCl a camino pari a $3,37 \text{ mg/m}^3_n$. L'oscillazione delle emissioni è molto ridotta: solo 6 valori, pari allo 0,14%, superano il limite giornaliero. La media dei valori fuori soglia è pari a $12,66 \text{ mg/m}^3_n$ e il valore massimo $16,33 \text{ mg/m}^3_n$.

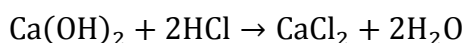
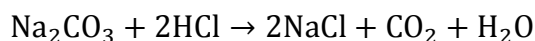
Dal confronto tra i due scenari si nota che la diminuzione di concentrazione di HCl al camino è in linea con la diminuzione della concentrazione a monte. Tuttavia nello scenario A la linea fumi opera spesso vicino alle sue massime potenzialità di abbattimento, come confermano i numerosi superamenti del limite di emissione; oltre a comportare un consumo di reagenti anomalo (con punte fino a 2.370 kg/h di bicarbonato) in caso di picchi particolarmente elevati di HCl a monte può richiedere una riduzione della marcia dell'impianto per riuscire a mantenere entro i limiti la concentrazione di HCl a camino. Viceversa nello scenario B la linea fumi opera a un regime molto inferiore al suo massimo -e per buona parte del tempo opera proprio al suo regime minimo- offrendo un ampio margine, in caso di picchi di HCl a monte, per regolare la concentrazione di HCl a camino senza ridurre la marcia dell'impianto, come confermato dai pochi superamenti del limite di emissione.

Tabella 4.14 - Concentrazione di HCl a camino

Mese	Anno	HCl a camino [mg/m ³ _n]	p-value	Variazione [%]
Aprile	2012	3,94±2,93	0,0016	-10,69
	2013	3,52±1,78		
Maggio	2012	4,35±1,91	0,0000	-18,10
	2013	3,57±1,62		
Giugno	2012	4,43±1,76	0,0000	-46,27
	2013	2,38±1,20		
Luglio	2012	4,88±1,88	0,0000	-17,66
	2013	4,02±1,42		
Agosto	2012	5,34±2,62	0,0000	-46,49
	2013	2,86±1,35		
Settembre	2012	5,49±2,11	0,0000	-23,18
	2013	4,22±1,52		
Media	2012	4,74±2,32	0,0000	-28,75
	2013	3,37±1,62		

4.3.2 Consumo di reagenti ed eccesso dosato

Per valutare il consumo teorico di reagenti è necessario determinare il dosaggio specifico stechiometrico a partire dalle reazioni di neutralizzazioni di quest'ultimo:



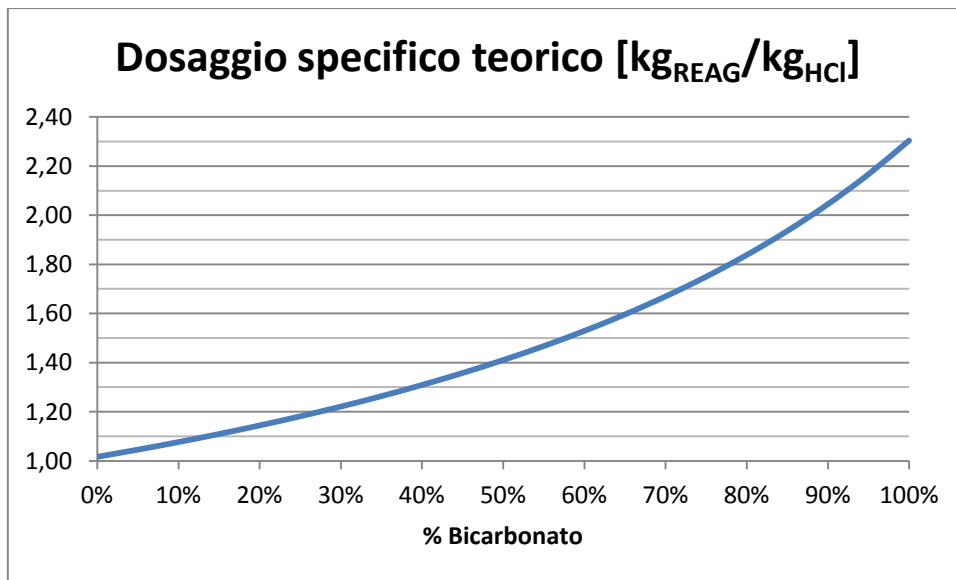
dalle quali otteniamo un valore pari a 2,304 kg/kg_{HCl} per il bicarbonato e pari a 1,016 kg/kg_{HCl} per la calce. A partire dal dosaggio specifico stechiometrico e dal carico di HCl a monte è immediato valutare il consumo teorico di reagenti e l'eccesso dosato.

Nello scenario B l'utilizzo combinato di Sorbacal®SP e bicarbonato rende più difficoltoso valutare il consumo teorico di reagenti, perché il dosaggio specifico teorico è variabile a seconda della proporzione dei due reagenti. In particolare, a partire dal carico di HCl teoricamente rimosso dai reagenti, si ricava la seguente espressione:

$$\left[\frac{\text{kg}_{\text{Reagenti}}}{\text{kg}_{\text{HCl}}} \right] = \left(\frac{1}{2,304} k + \frac{1}{1,016} (1 - k) \right)^{-1}$$

dove con k si è indicata la percentuale di bicarbonato sul totale dei reagenti. L'andamento del dosaggio specifico al variare di questo valore è riportato nel grafico seguente.

Figura 4.7 - Dosaggio specifico teorico di reagenti



In tabella 4.15 si riportano i valori teorici dello scenario B: l'aumento riscontrato nei mesi di Agosto e Settembre è dovuto all'aumento del dosaggio minimo di bicarbonato, che va a modificare la proporzione dei due reagenti.

Tabella 4.15 - Dosaggio specifico teorico tra reagenti e HCl

Mese	Dosaggio specifico teorico [kg _{REAG} /kg _{HCl}]
Aprile	1,27±0,12
Maggio	1,26±0,07
Giugno	1,38±0,17
Luglio	1,27±0,05
Agosto	1,53±0,17
Settembre	1,44±0,09
Media	1,36±0,16

Infine si tenga presente che il consumo assoluto di reagenti non è un indicatore dell'efficienza della linea fumi, ma si è scelto di includerlo nell'analisi per la sua notevole importanza nel

valutare il corretto dimensionamento dei sistemi di approvvigionamento, stoccaggio e dosaggio dei reagenti, oltre che dal punto di vista economico e gestionale.

Figura 4.8 - Consumo di reagenti

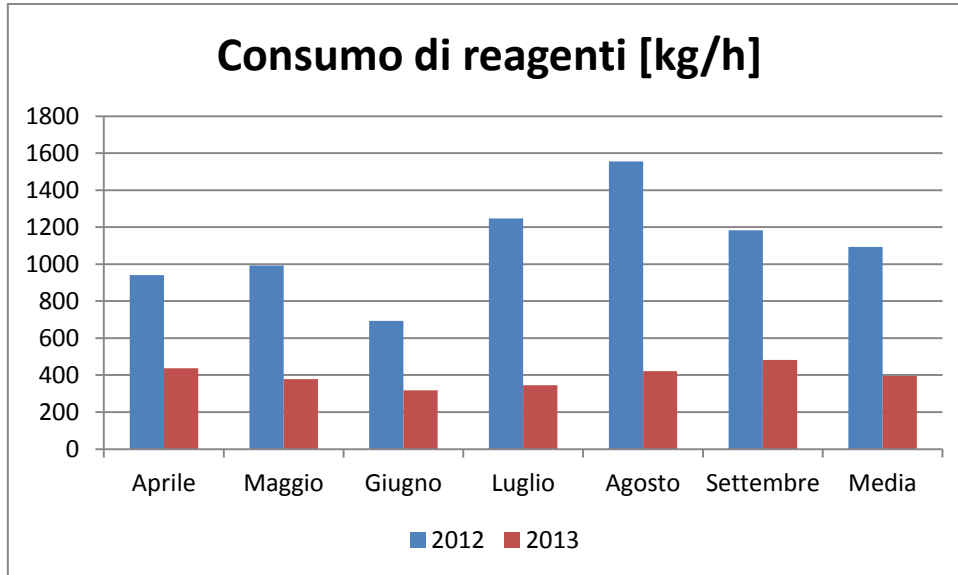


Tabella 4.16 - Dosaggio specifico, consumo ed eccesso di reagenti

Mese	Anno	Dosaggio specifico [kg _{REAG} /kg _{HCl}]	Consumo di reagenti [kg _{REAG} /h]	p-value	Variazione [%]	Eccesso [%]
Aprile	2012	4,60±1,09	941,49±478,07	0,0000	-53,61	99,67
	2013	3,62±2,23	436,76±251,48	0,0000		184,95
Maggio	2012	6,04±2,32	992,46±523,69	0,0000	-61,89	161,22
	2013	3,40±1,46	378,25±143,15	0,0000		170,74
Giugno	2012	6,19±3,08	694,12±461,53	0,0000	-54,33	168,63
	2013	3,90±1,54	316,98±121,48	0,0000		181,73
Luglio	2012	8,16±3,86	1246,77±605,23	0,0000	-72,32	254,04
	2013	4,98±2,91	345,14±131,00	0,0000		291,07
Agosto	2012	10,90±3,83	1555,83±590,44	0,0000	-72,92	373,25
	2013	4,26±2,83	421,25±125,74	0,0000		184,69
Settembre	2012	7,68±3,05	1183,05±554,65	0,0000	-59,21	233,34
	2013	4,13±3,31	482,60±190,88	0,0000		192,25
Media	2012	7,21±3,61	1093,29±600,73	0,0000	-63,88	212,95
	2013	4,02±2,48	394,91±175,83	0,0000		198,32

I dati dello scenario A evidenziano il notevole malfunzionamento della linea fumi: la Solvay fornisce infatti come indicazione di massima un eccesso inferiore al 25%, mentre i valori registrati sono di un ordine di grandezza superiore, e nel mese di Agosto raggiungono un valore (373%) anomalo anche per un sistema a calce tradizionale. Inoltre l'eccesso medio è maggiore nello scenario A, quando l'esperienza indica per il bicarbonato eccessi contenuti e comunque inferiori rispetto alla calce.

I dati dello scenario B mostrano un netto miglioramento dei consumi rispetto allo scenario A, con un risparmio di quasi due terzi (-63,88%) di reagenti: tale risparmio è inoltre più che proporzionale alla diminuzione della concentrazione di HCl a monte, segno che il risultato è effettivamente dovuto a un migliore funzionamento della linea fumi. L'eccesso dosato risulta intermedio tra un sistema a solo bicarbonato e uno a sola calce, con valori stabilmente inferiori al 200%; solo a Luglio si riscontrano valori molto elevati, dovuti però a concentrazioni di HCl a monte particolarmente basse (spesso inferiori a 200 mg/m^3_n), che rendono il dosaggio minimo di reagenti sovradimensionato rispetto all'effettiva necessità.

4.3.3 Consumo specifico di reagenti

Il consumo specifico di reagenti è un indicatore utile non tanto ad effettuare valutazioni rigorose sull'efficienza della linea fumi, dato che non contiene alcuna informazione sulle caratteristiche del rifiuto alimentato, quanto per la sua importanza nell'effettuare valutazioni di tipo economico e gestionale e per un confronto di massima con un'ampia casistica di altri impianti.

Figura 4.9 - Consumo specifico di reagenti

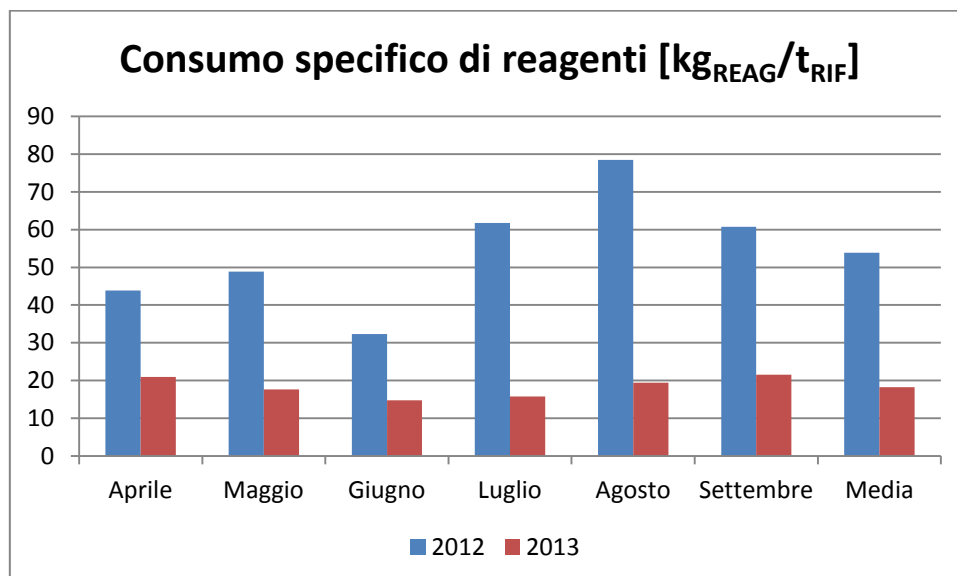


Tabella 4.17 - Consumo specifico di reagenti

Mese	Anno	Consumo specifico di reagenti [kg _{REAG} /t _{RIF}]	p-value	Variatione [%]
Aprile	2012	43,85±27,81	0,0000	-52,32
	2013	20,91±12,94	0,0000	
Maggio	2012	48,86±31,62	0,0000	-64,02
	2013	17,58±9,21	0,0000	
Giugno	2012	32,32±22,76	0,0000	-54,50
	2013	14,71±7,66	0,0000	
Luglio	2012	61,74±33,43	0,0000	-74,55
	2013	15,71±6,19	0,0000	
Agosto	2012	78,45±47,18	0,0000	-75,31
	2013	19,37±11,32	0,0000	
Settembre	2012	60,71±32,60	0,0000	-64,59
	2013	21,50±9,72	0,0000	
Media	2012	53,83±36,31	0,0000	-66,12
	2013	18,24±10,13	0,0000	

Il consumo specifico di reagenti nello scenario A è estremamente elevato: i valori tipici indicati dalla Solvay per il bicarbonato sono compresi tra 10 e 13 kg/t_{Rifiuto}, dal 75 all'80% meno di quanto riscontrato. Il consumo specifico nello scenario B risulta invece sostanzialmente in linea con i valori indicati dal gruppo Lhoist per la sola Sorbacal®SP, compresi tra 8 e 18 kg/t_{Rifiuto}. Tuttavia la presenza del bicarbonato, nello scenario B, dovrebbe contribuire a contenere il consumo specifico: la prestazione riscontrata appare quindi inferiore alle reali potenzialità dei reagenti.

Di seguito vengono riportati i consumi di entrambi i reagenti nello scenario B e la loro proporzione.

Figura 4.10 - Proporzione tra bicarbonato e Sorbacal®SP

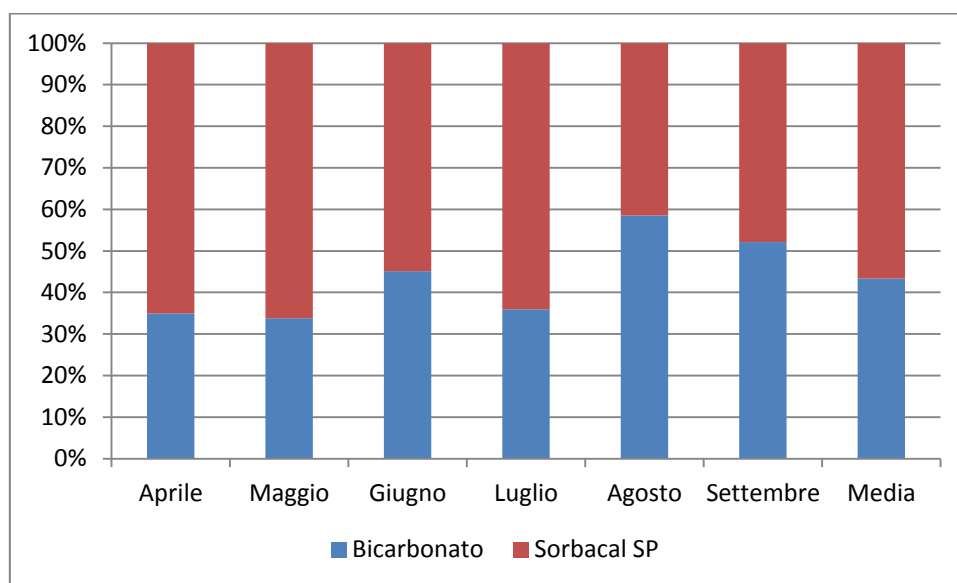


Tabella 4.18 - Consumo di bicarbonato e Sorbacal®SP

Mese	Anno	Bicarbonato			Sorbacal®SP		
		[kg/h]	[kg/t _{RIF}]	[%]	[kg/h]	[kg/t _{RIF}]	[%]
Aprile	2013	152,22±118,86	7,35±6,12	34,94	284,54±180,11	13,56±8,81	65,06
Maggio	2013	123,58±50,60	5,74±3,01	33,80	254,67±128,62	11,84±7,53	66,20
Giugno	2013	145,87±105,53	6,74±5,19	45,11	171,11±66,97	7,97±4,47	54,89
Luglio	2013	125,04±70,60	5,69±3,20	35,93	220,09±78,00	10,02±3,75	64,07
Agosto	2013	241,21±53,52	11,07±5,57	58,53	180,04±114,96	8,30±7,92	41,47
Settembre	2013	246,73±96,48	11,01±4,89	52,11	235,87±141,83	10,49±7,22	47,89
Media	2013	171,27±100,54	7,89±5,33	43,37	223,64±130,96	10,35±7,19	56,63

A partire dal mese di Agosto si riscontra un netto aumento della percentuale di bicarbonato sul totale di reagenti: ciò è dovuto alla modifica della regolazione del dosaggio minimo. Fino al 6 Agosto 2013 il dosaggio minimo di bicarbonato prevedeva infatti una sola linea in funzione, con una portata di circa 114 kg/h (linea A) o circa 110 kg/h (linea B); dal 6 Agosto 2013 il dosaggio minimo è stato aumentato e prevede attualmente entrambe le linee in funzione, con una portata pari a 224 kg/h. Questo cambiamento è dovuto al dosaggio di carbone attivo (PAC), il cui aumento (da 20 kg/h a 40 kg/h) richiede il funzionamento di entrambe le linee di bicarbonato per le ragioni esposte in precedenza.

4.3.4 Efficienza specifica di rimozione

Nell'ambito del trattamento delle emissioni di un termovalorizzatore, i valori tipici di HCl a monte e il rispetto dei limiti di emissione a camino comportano un'efficienza di rimozione, in condizioni di funzionamento regolare dell'impianto, stabilmente superiore al 99%: non è dunque un indicatore significativo per confrontare diversi scenari. Si è scelto perciò di valutare l'efficienza specifica di rimozione, rapportando il carico di HCl rimosso al consumo di reagenti.

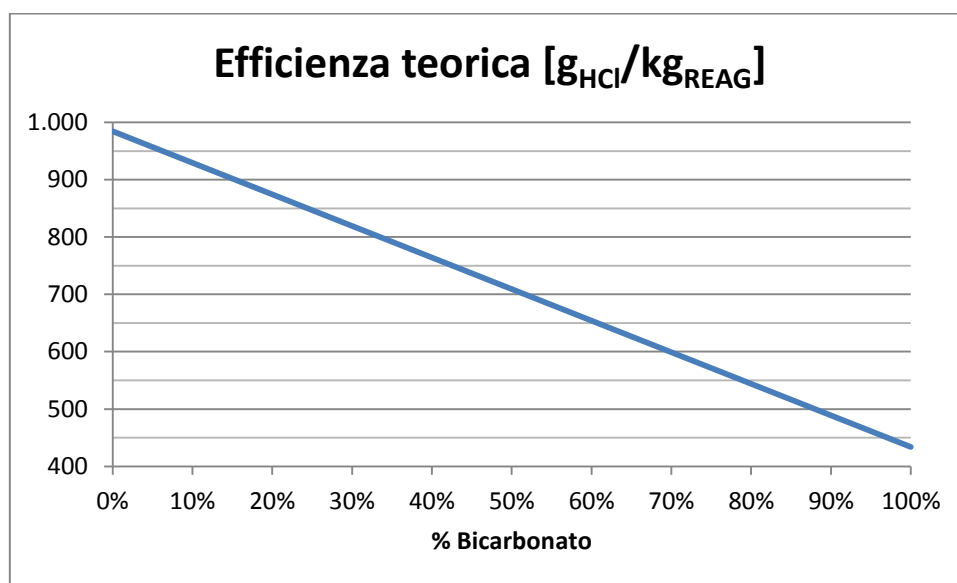
Il valore teorico di questo indicatore si ottiene come reciproco del dosaggio specifico, e risulta pari a 434,07 g/kg per il bicarbonato e 984,35 g/kg per la calce. Assumendo un eccesso del 25% per il bicarbonato e del 150% per la Sorbacal®SP, valori massimi indicati dai rispettivi produttori, otteniamo dei valori di riferimento rispettivamente pari a 347,26 g/kg e 393,74 g/kg.

Nello scenario B, essendo il dosaggio specifico variabile in funzione della proporzione tra i due reagenti, anche l'efficienza specifica risulta variabile, secondo la seguente espressione:

$$\left[\frac{\text{g}_{\text{HCl}}}{\text{kg}_{\text{Reagenti}}} \right] = 434,07 \cdot k + 984,35 \cdot (1 - k)$$

dove con k è sempre indicata la percentuale di bicarbonato sul totale dei reagenti. L'andamento dell'efficienza teorica di rimozione al variare di questo valore è riportato nel grafico seguente.

Figura 4.11 - Efficienza teorica di rimozione



Di seguito sono invece riportati i valori teorici riscontrati nello scenario B:

Tabella 4.19 - Efficienza teorica di rimozione

Mese	Efficienza teorica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]
Aprile	792,01±57,04
Maggio	798,27±44,31
Giugno	736,03±76,88
Luglio	786,52±28,99
Agosto	662,24±70,65
Settembre	697,59±41,15
Media	745,63±76,86

Si noti infine che i valori reali del dosaggio specifico e dell'efficienza di rimozione non sono uno il reciproco dell'altro: il primo è infatti riferito al carico di HCl a monte, il secondo al carico di HCl effettivamente rimosso dalla linea fumi.

Figura 4.12 - Efficienza specifica di rimozione

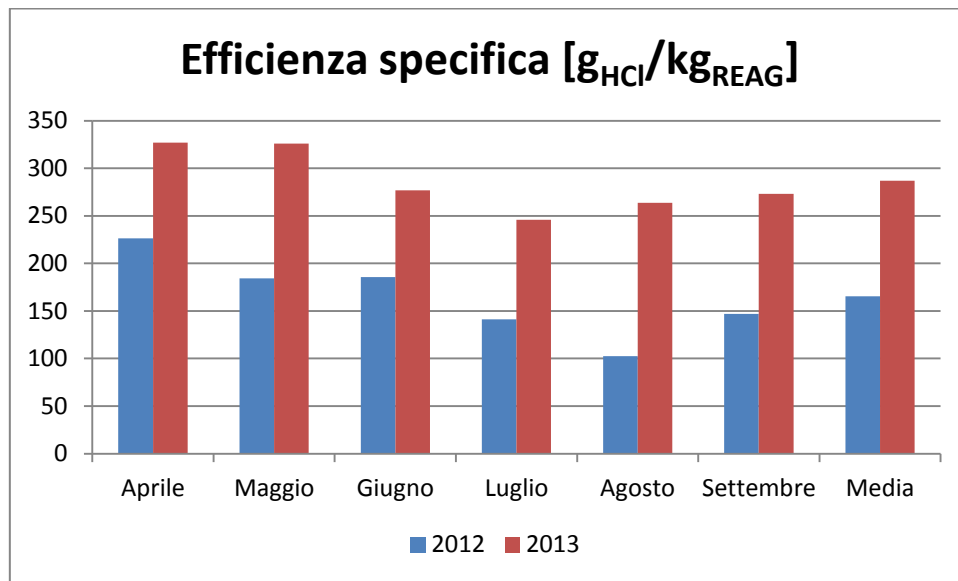


Tabella 4.20 - Efficienza specifica di rimozione

Mese	Anno	Efficienza specifica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]	p-value	Variazione [%]
Aprile	2012	226,38±45,49	0,0000	+44,45
	2013	327,01±97,46	0,0000	
Maggio	2012	184,20±56,01	0,0000	+77,02
	2013	326,08±91,53	0,0000	
Giugno	2012	185,52±57,83	0,0000	+49,21
	2013	276,82±65,59	0,0000	
Luglio	2012	141,26±52,27	0,0000	+74,04
	2013	245,85±93,28	0,0000	
Agosto	2012	102,37±38,22	0,0000	+157,70
	2013	263,81±72,09	0,0000	
Settembre	2012	146,85±50,77	0,0000	+85,90
	2013	272,99±65,41	0,0000	
Media	2012	165,53±64,30	0,0000	+73,32
	2013	286,89±87,42	0,0000	

Questo indicatore presenta la massima variazione tra i due scenari: a parità di reagenti dosati l'utilizzo combinato di bicarbonato e Sorbocal®SP permette di rimuovere quasi il 75% di HCl

in più rispetto allo scenario A. Nei mesi di Aprile e Maggio in particolare si riscontrano prestazioni molto vicine al valore di riferimento per il bicarbonato, mentre la media dell'intero scenario si colloca un po' al di sotto delle aspettative. Bisogna tuttavia tenere presente che il valore assunto come riferimento è relativo all'utilizzo di sola Sorbacal®SP: la presenza del bicarbonato, che in termini specifici è molto meno efficiente, contribuisce a diminuire l'efficienza specifica complessiva. Inoltre in seguito verrà approfondito il tema della regolazione del dosaggio di reagenti, che contribuisce anch'esso a mantenere l'efficienza specifica inferiore alle potenzialità.

Da una valutazione complessiva degli indicatori analizzati emergono due considerazioni:

- nello scenario A le prestazioni della linea fumi sono estremamente scarse, e molto distanti sia dai valori teorici che dai valori tipici registrati presso altri impianti sul funzionamento di una linea fumi a bicarbonato.
- nello scenario B si riscontra un notevole miglioramento delle prestazioni della linea fumi, con valori soddisfacenti in particolare per quanto riguarda le emissioni di HCl a camino. Pur non avendo un riferimento teorico preciso, data la proporzione variabile tra bicarbonato e Sorbacal®SP, alcuni risultati non sono pienamente soddisfacenti, e paiono inferiori alle effettive potenzialità dei reagenti.

Nei paragrafi seguenti verranno approfonditi entrambi questi aspetti: per quanto riguarda lo scenario A si approfondiranno le cause del malfunzionamento, con riferimento alla macinazione del bicarbonato e alla temperatura del reattore. Per quanto riguarda lo scenario B si valuterà la regolazione del dosaggio minimo di reagenti e si cercherà di determinare con più precisione le potenzialità dell'utilizzo combinato di bicarbonato e Sorbacal®SP.

4.4 Approfondimento sullo scenario A

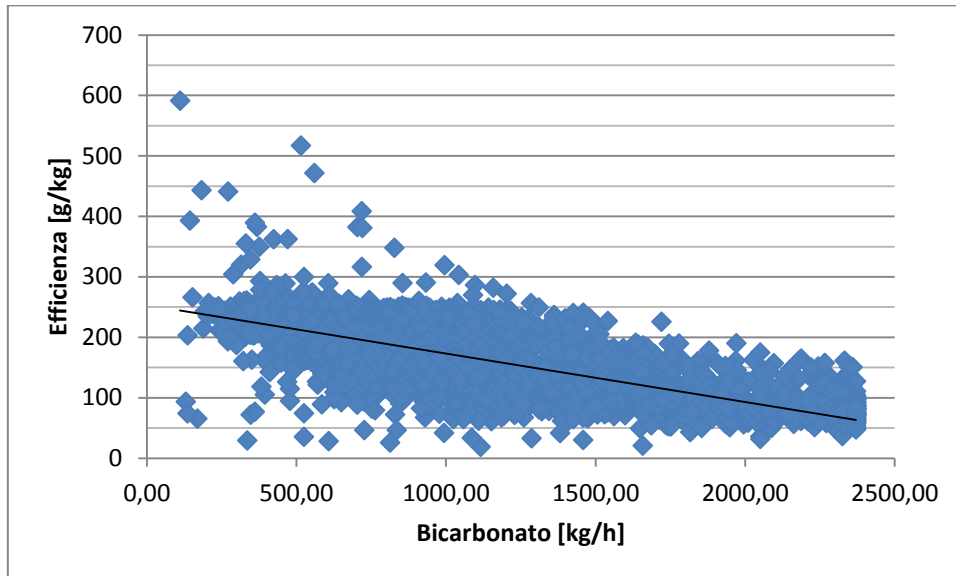
In questo paragrafo si cercherà di evidenziare le possibili cause delle scarse prestazioni della linea fumi nello scenario A. Le due ipotesi avanzate riguardano la granulometria del bicarbonato e la temperatura del reattore di contatto.

4.4.1 Granulometria del reagente

Il bicarbonato prima di essere immesso in linea fumi viene macinato da due mulini, uno per ciascuna linea di dosaggio. Entrambi i mulini hanno una capacità di 1.185 kg/h, per una capacità complessiva di 2.370 kg/h. Si ipotizza che all'aumentare della portata macinata la

granulometria aumenti, causando una diminuzione delle prestazioni del bicarbonato e accentuando ulteriormente la richiesta di reagente. Per verificare la bontà di quest'ipotesi è stata analizzata la correlazione tra la portata macinata e l'efficienza specifica di rimozione; di seguito lo *scatter-plot* relativo a queste due variabili.

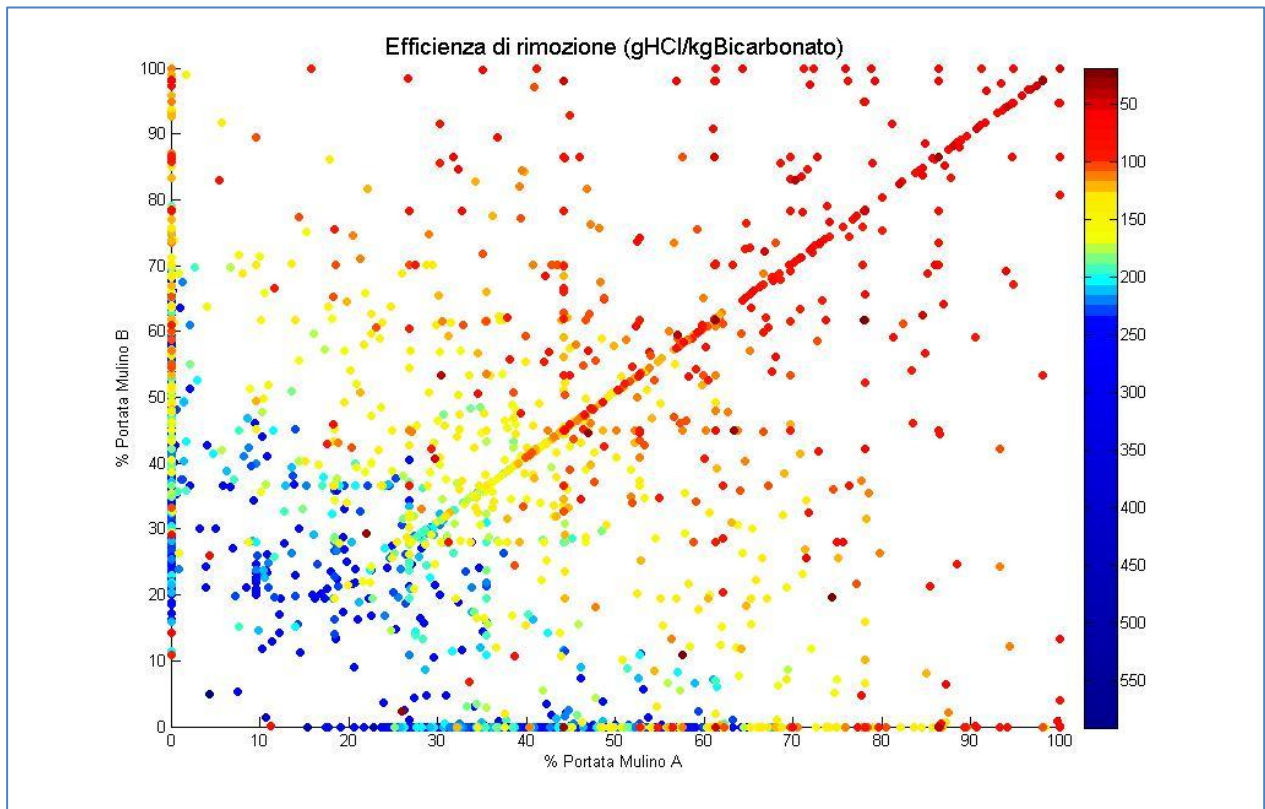
Figura 4.13 - Scatter-plot della portata di bicarbonato e dell'efficienza di rimozione dell'HCl



Il grafico è coerente con l'ipotesi fatta: all'aumentare della portata di bicarbonato si nota una diminuzione di efficienza. L'interpolazione lineare fornisce un valore di R^2 pari a 0,5591.

Fissata la portata di bicarbonato, questa può essere suddivisa a piacere tra le due linee di alimentazione: le sue caratteristiche granulometriche saranno però differenti a seconda che venga macinata interamente da una linea oppure in proporzione variabile dalle due linee. E' dunque necessario esplicitare la portata macinata da ciascuna linea; per visualizzare la relazione tra le due portate e l'efficienza di rimozione si è utilizzata una rappresentazione 2D di uno *scatter-plot* in 3D: il colore di ciascun punto è proporzionale all'efficienza di rimozione. Si noti che la spaziatura dei colori non è uniforme, ma è stato necessario modificarla riducendola intorno ai valori più bassi di efficienza per rendere più leggibile il grafico. Infine, sempre per semplicità di interpretazione, sugli assi non è riportato il valore assoluto della portata ma la sua percentuale rispetto alla capacità del mulino.

Figura 4.14 - Scatter-plot 3D della portata di bicarbonato e dell'efficienza di rimozione

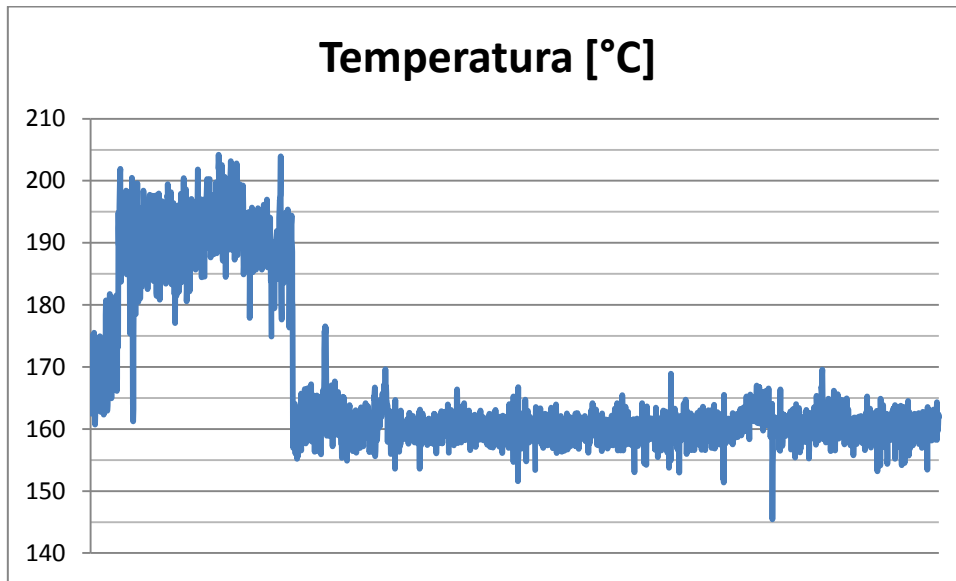


Osservando il grafico si nota da un lato la conferma dell'ipotesi fatta, dall'altro che i valori assoluti dell'efficienza sono bassi anche per portate ampiamente inferiori alla capacità. Con entrambi i mulini tra il 30 e il 40% l'efficienza specifica di rimozione è intorno a 150 $\text{gHCl/kgBicarbonato}$, meno della metà del valore di riferimento con un eccesso del 25% e poco più di un terzo del valore stechiometrico. Dunque la perdita di efficienza all'aumentare della portata alimentata non sembra essere una spiegazione sufficiente, perché non è in grado di giustificare la scarsa efficienza del bicarbonato per portate modeste; si può invece ipotizzare che via sia un problema strutturale ai mulini di macinazione, e che questo venga soltanto accentuato all'aumento della portata.

4.4.2 Temperatura di reazione

Per prima cosa si riporta l'andamento della temperatura del reattore nello scenario A.

Figura 4.15 - Temperatura del reattore nello scenario A



La brusca diminuzione della temperatura del reattore, da circa 190°C a circa 160°C, avviene in corrispondenza della fermata del 9 Maggio 2012, durante la quale sono state effettuate alcune importanti operazioni di pulizia radicale della linea fumi: queste operazioni vanno a migliorare l'efficienza di scambio delle superfici e dunque le prestazioni del ciclo termico, a scapito però della temperatura dei fumi in uscita dalla sezione di recupero del calore. Per valutare l'impatto di questo abbassamento di temperatura i dati dello scenario A sono stati suddivisi nei due periodi prima e dopo la fermata, e sono stati calcolati tutti gli indicatori.

Tabella 4.21 - Statistiche di base degli indicatori relativi alle condizioni di funzionamento dell'impianto

Periodo	Temperatura	Portata rifiuti [t/h]	HCl a monte [mg/m ³ _n]	HCl a monte [kg/t _{RFI}]
01/04/2012 09/05/2012	188,56±9,11	22,11±3,70	742,33±267,14	8,99±4,11
17/05/2012 30/09/2012	160,64±2,22	21,30±4,32	604,97±208,13	7,01±3,36

Tabella 4.22 - Statistiche di base degli indicatori relativi alle prestazioni della linea fumi

Periodo	HCl a camino [mg/m ³ _n]	Consumo di reagenti [kg/h]	Eccesso [%]	Consumo specifico di reagenti [kg/t _{RIF}]	Efficienza specifica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]
01/04/2012 09/05/2012	3,94±2,72	928,97±472,64	103,67	43,64±27,39	222,85±47,00
17/05/2012 30/09/2012	4,98±2,14	1142,81±624,48	246,70	56,94±38,19	147,73±58,17

Dal confronto emerge chiaramente l'impatto della diminuzione della temperatura del reattore: nel secondo periodo, che pure è caratterizzato da una minore concentrazione di HCl a monte, risultano peggiori tutti gli indicatori di efficienza della linea fumi. Anche in questo caso, comunque, le prestazioni assolute nel primo periodo sono molto inferiori ai valori di riferimento, e confermano la molteplicità delle cause del malfunzionamento della linea fumi.

4.5 Approfondimento sullo scenario B

In questo paragrafo si cercherà di inquadrare con più precisione le prestazioni dello scenario B; sulla base dei risultati ottenuti si ipotizza infatti che il dosaggio minimo di reagenti, pari a 310-314 kg/h fino al 6 Agosto 2013 e a 424 kg/h dal 6 Agosto 2013, sia sovradimensionato. Pur garantendo buone emissioni a camino questo comporta infatti in molti casi un consumo eccessivo di reagenti e un modesto rendimento in termini di consumo specifico, eccesso dosato ed efficienza specifica di rimozione.

Per supportare quest'ipotesi sono stati individuati e analizzati quattro sottoscenari; nel primo e nel secondo l'obiettivo è verificare se le prestazioni risultano inferiori alla media quando il dosaggio di reagenti corrisponde proprio al dosaggio minimo, segno di una regolazione eccessiva di tale dosaggio. Nel terzo e nel quarto sottoscenario l'obiettivo è invece verificare se le prestazioni della linea fumi risultano superiori alla media quando la richiesta teorica di reagenti è tale da rendere il dosaggio minimo poco vincolante, segno che il reagente può garantire rendimenti stabilmente migliori di quelli medi riscontrati nello scenario B. In questa analisi sono stati inclusi anche i dati dei mesi di Ottobre e Novembre 2013, non essendo più necessario il confronto con lo scenario A.

4.5.1 Valutazione delle prestazioni vincolate dal dosaggio minimo

In questo paragrafo sono stati individuati due sottoscenari nei quali entrambi i reagenti sono dosati stabilmente al minimo, e che si differenziano per il diverso dosaggio di bicarbonato. Nel primo è in funzione una linea sola: dato che la portata minima dei due mulini è leggermente diversa (circa 114 kg/h per la linea A, circa 110 kg/h per la linea B) sono stati selezionati i dati con portata compresa tra 109 kg/h e 115 kg/h.

Nel secondo sono invece in funzione entrambe le linee e la portata minima sale a 224 kg/h; sono perciò stati selezionati i dati con portata compresa tra 222 kg/h e 226 kg/h.

In entrambi i sottoscenari, essendo il dosaggio minimo di Sorbacal®SP pari a 200 kg/h, sono stati selezionati i dati con portata compresa tra 199 kg/h e 201 kg/h.

Tabella 4.23 - Dettagli dei sottoscenari B1 e B2

Scenario	Bicarbonato	Sorbacal®SP	Reagenti	# Ore
B1	112,54±1,41	200,00±0,04	312,54±1,41	1223
B2	224,06±0,43	199,99±0,08	424,06±0,43	1051

Per entrambi gli scenari sono stati innanzitutto calcolati gli indicatori già utilizzati negli scenari principali.

Tabella 4.24 - Statistiche di base degli indicatori relativi alle condizioni di funzionamento dell'impianto

Scenario	Portata rifiuti [t/h]	HCl a monte [mg/m ³ _n]	HCl a monte [kg/t _{RIF}]
B1	21,91±4,07	399,46±108,80	4,47±1,68
B2	22,96±2,34	462,70±87,53	4,77±1,21

Tabella 4.25 - Statistiche di base degli indicatori relativi alle prestazioni della linea fumi

Scenario	HCl a camino [mg/m ³ _n]	Dosaggio specifico [kg _{REAG} /kg _{HCl}]	Eccesso [%]	Consumo specifico di reagenti [kg/t _{RIF}]	Efficienza specifica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]
B1	2,61±1,21	3,73±1,67	193,38	14,96±4,70	298,84±83,47
B2	3,28±1,01	4,12±1,04	185,53	18,73±2,76	253,40±50,99

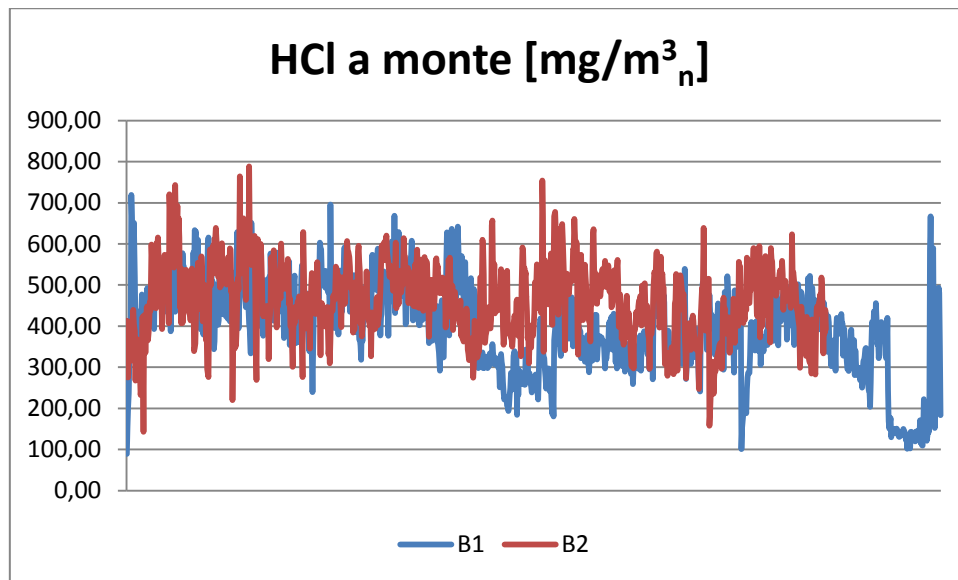
Le prestazioni dello scenario B2 risultano effettivamente peggiori dell'intero scenario B, mentre il B1 risulta migliore della media: bisogna però tenere presente che i due sottoscenari in termini numerici costituiscono oltre il 60% dei dati disponibili, dunque è comprensibile che

si collochino vicino alla media. L'aspetto più rilevante è perciò la distanza dai valori di riferimento, piuttosto che l'allineamento ai valori medi.

Analizzando l'andamento degli indicatori emergono inoltre due anomalie che rafforzano l'ipotesi fatta:

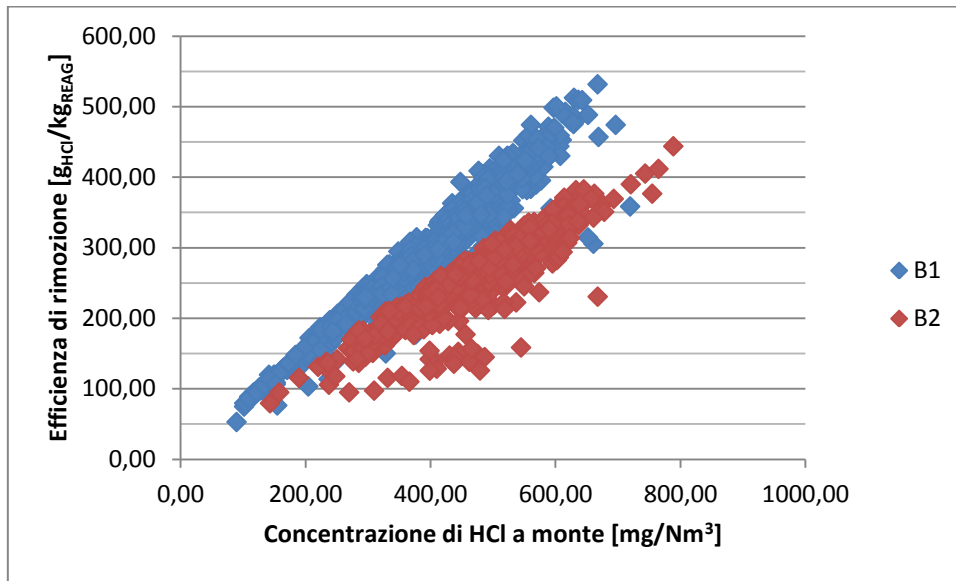
- la concentrazione di HCl a monte, riportata in figura 4.16, presenta un'escursione molto ampia, mentre sarebbe lecito aspettarsi valori modesti di HCl a monte, essendo il dosaggio fisso al minimo. I valori riscontrati vanno da circa 90 mg/m^3_n a circa 790 mg/m^3_n .

Figura 4.16 - Concentrazione di HCl a monte



- lo *scatter-plot* dell'efficienza di rimozione in funzione della concentrazione di HCl a monte, riportato in figura 4.17, evidenzia con precisione un legame tra le due variabili: l'interpolazione lineare fornisce infatti un valore di R^2 nei due scenari rispettivamente pari a 0,9332 e 0,7553. Essendo il dosaggio di reagenti costante, è il carico di HCl rimosso a crescere linearmente con la concentrazione di HCl a monte.

Figura 4.17 - Scatter-plot della concentrazione di HCl a monte e dell'efficienza di rimozione



Entrambe le circostanze indicano una situazione di sovradosaggio di reagenti: la linea fumi è in grado di assorbire un carico di HCl a monte variabile da 20 kg/h a 190 kg/h senza alcun aumento dei reagenti dosati, mantenendo una buona concentrazione di HCl a camino indipendentemente dalla concentrazione a monte; i due *scatter-plot* seguenti evidenziano l'assenza di correlazione tra queste due variabili.

Figura 4.18 - Scatter-plot dell'HCl a monte e dell'HCl a camino nel sottoscenario B1

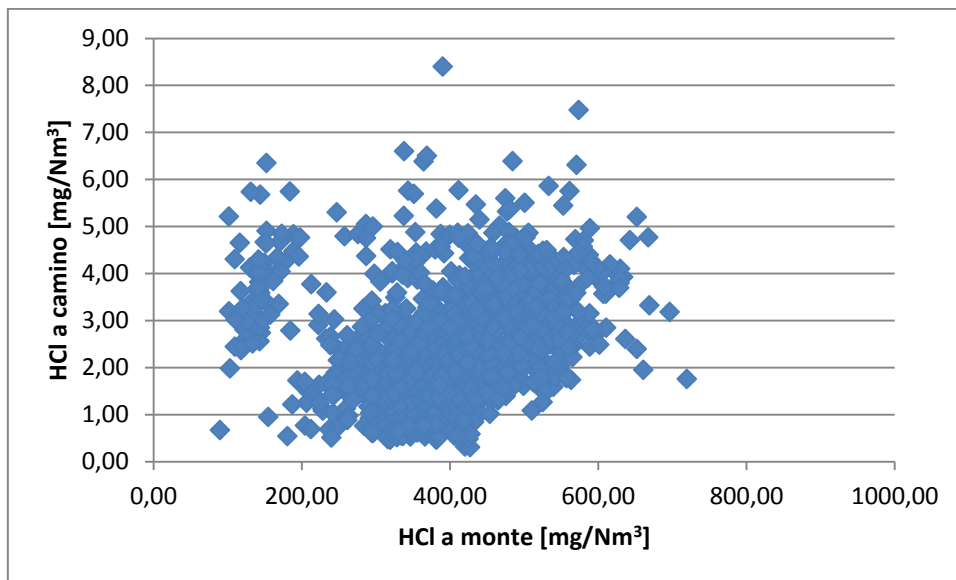
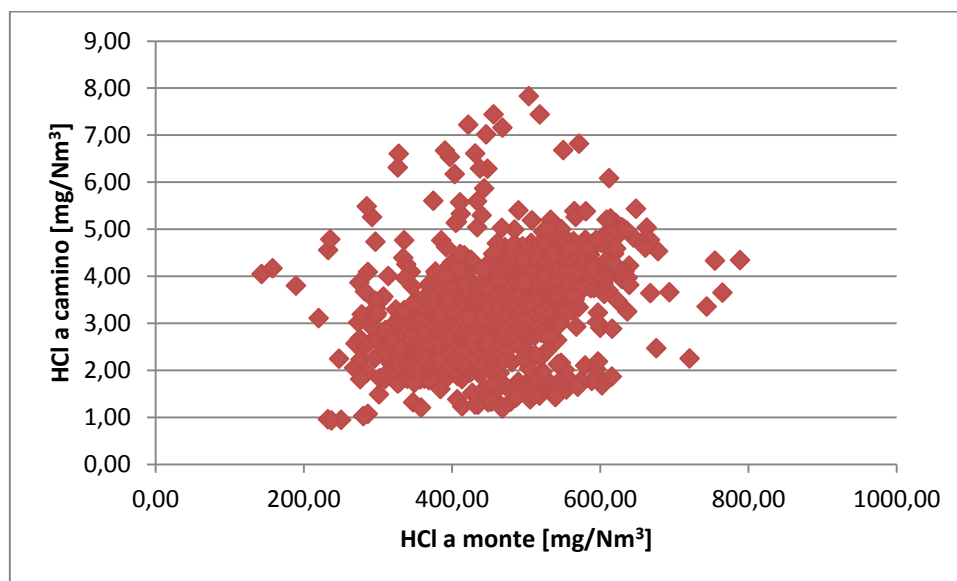


Figura 4.19 - Scatter-plot dell'HCl a monte e dell'HCl a camino nel sottoscenario B2



Per quantificare il sovradosaggio di reagenti, in particolare di Sorbocal®SP, dato che il minimo del bicarbonato è vincolato dal dosaggio di PAC, si è valutato l'abbattimento teorico di HCl operato dal bicarbonato, e a partire dal carico di HCl residuo il consumo teorico di Sorbocal®SP.

Tabella 4.26 - Dosaggio teorico di Sorbocal®SP

Scenario	HCl a monte [kg/h]	Δ HCl bicarbonato [kg/h]	HCl residuo [kg/h]	Sorbocal®SP teorica [kg/h]
B1	93,89±26,04	48,85±0,61	45,93±24,33	46,66±24,71
B2	112,01±25,19	97,26±0,19	15,28±15,59	15,53±15,84

Dalla tabella emerge abbastanza chiaramente come il dosaggio minimo di Sorbocal®SP a 200 kg/h risulti eccessivo, a fronte di una richiesta teorica media di 46,66 kg/h nello scenario B1 e di soli 15,53 kg/h nello scenario B2. Inoltre, vista la logica di funzionamento dell'impianto, anche il dosaggio di bicarbonato a 224 kg/h appare eccessivo. Si riscontra infatti abbastanza frequentemente (7% dei dati nel B1, 21% dei dati nel B2) un consumo teorico di Sorbocal®SP nullo.

4.5.2 Valutazione delle prestazioni non vincolate dal dosaggio minimo

In questo paragrafo sono stati individuati due sottoscenari caratterizzati da dosaggio di bicarbonato al minimo (sia con una che con due linee attive) e da un consumo teorico di Sorbocal®SP superiore a 50 kg/h. In questa situazione il dosaggio minimo di Sorbocal®SP,

fissato a 200 kg/h, non risulta troppo limitante, ed è possibile valutare le potenzialità della linea fumi in assenza di vincoli dati dalle caratteristiche dell'impianto. La scelta di selezionare solo i dati con la portata di bicarbonato al minimo è legata alla logica dell'impianto, che prevede, in condizioni di funzionamento regolare, un dosaggio costante di bicarbonato e la regolazione della linea fumi tramite la Sorbocal®SP.

Si tenga presente che il valore di 50 kg/h è arbitrario: è stato scelto perché, con il dosaggio minimo a 200 kg/h, corrisponde a un eccesso del 300%, valore elevato ma realistico in una linea fumi a calce tradizionale.

Tabella 4.27 - Dettagli dei sottoscenari B3 e B4

Scenario	Bicarbonato	Sorbocal®SP	Reagenti	# Ore
B3	112,52±1,51	251,61±107,91	364,13±108,07	1167
B4	224,13±0,44	277,34±109,96	501,47±109,97	192

Anche in questo caso per prima cosa sono stati calcolati gli indicatori principali:

Tabella 4.28 - Statistiche di base degli indicatori delle condizioni di funzionamento dell'impianto

Scenario	Portata rifiuti [t/h]	HCl a monte [mg/m ³ _n]	HCl a monte [kg/t _{RIF}]
B3	22,57±3,85	560,94±122,79	6,08±1,73
B4	22,62±2,34	728,93±130,39	7,70±1,64

Tabella 4.29 - Statistiche di base degli indicatori delle prestazioni della linea fumi

Scenario	HCl a camino [mg/m ³ _n]	Dosaggio specifico [kg _{REAG} /kg _{HCl}]	Consumo di reagenti [kg/h]	Eccesso [%]	Consumo specifico di reagenti [kg/t _{RIF}]	Efficienza specifica di rimozione [g _{HCl} /kg _{REAG}]
B3	4,04±1,45	2,74±0,49	364,13±108,07	121,84	16,64±6,09	371,26±55,30
B4	5,32±0,88	2,92±0,39	501,47±109,97	114,57	22,45±5,59	344,71±38,23

Le differenze rispetto all'intero scenario B in questo caso sono evidenti: ad eccezione della concentrazione di HCl a camino, tutti gli indicatori sono migliori: non deve dunque stupire il valore del consumo specifico superiore alla media dello scenario B4, essendo questo dovuto alla produzione specifica di HCl superiore di oltre il 50% rispetto allo scenario B. Osservando infatti i valori del dosaggio specifico questi sono inferiori alla media, segno di un corretto dosaggio di reagenti rispetto al carico di HCl da trattare.

Per quanto riguarda il valore di HCl a camino, per valutarlo bisogna tenere presente la regolazione del sistema di dosaggio della Sorbocal®SP, descritta nel capitolo 3. Il sistema in presenza di valori elevati di concentrazione di HCl a monte tende infatti a mantenere una concentrazione a camino di 6 mg/m^3_n .

Coerentemente con la richiesta elevata di reagenti, gli scenari B3 e B4 sono caratterizzati da una concentrazione di HCl a monte molto superiore alla media, perciò i valori di HCl a camino riscontrati sono pienamente in linea con la logica di dosaggio dei reagenti.

Da una valutazione complessiva dei quattro sottoscenari analizzati abbiamo una buona conferma dell'ipotesi fatta: le potenzialità della linea fumi sono superiori a quanto riscontrato in media. Sarebbe dunque opportuno valutare una modifica del regime di dosaggio minimo dei reagenti, così da ridurre i consumi senza per questo peggiorare le emissioni a camino.

4.5.3 Temperatura di reazione

Nello scenario B purtroppo la temperatura del reattore non è disponibile: a Dicembre 2012 è stata infatti modificata la taratura delle termocoppie dell'intero impianto, ma la correzione del valore registrato dal DCS è stata effettuata con alcuni mesi di ritardo. In questi mesi dunque il valore disponibile è privo di significato.

Pur non potendo fare valutazioni rigorose, possiamo assumere che la temperatura del reattore non abbia subito variazioni rispetto allo scenario A, collocandosi dunque in un range compreso tra 160°C e 190°C in funzione dello sporcamento delle superfici di scambio.

Questo aspetto è molto significativo, perché i valori ottimali di esercizio per l'idrossido di calcio si collocano al di sotto dei 150°C , mentre la Sorbocal®SP risulta garantire delle buone prestazioni di abbattimento anche per temperature superiori.

4.6 Funzionamento del filtro a maniche

Il funzionamento del filtro a maniche è strettamente correlato alla quantità di reagenti dosati in linea fumi: il pannello che si forma sulla superficie delle maniche (*coating*) da un lato contribuisce infatti ad aumentare l'efficacia della filtrazione, dall'altro provoca però un aumento della perdita di carico tra l'ingresso e l'uscita del filtro.

La pulizia del filtro viene effettuata attraverso getti di aria compressa, il cui intervento è regolato in modo da mantenere tra l'ingresso e l'uscita del filtro il Δp desiderato, che nel caso della linea 2 vale circa 18-20 mbar. Possiamo dunque assumere che la modifica del dosaggio

di reagenti non abbia avuto una particolare influenza sull'efficienza di filtrazione, poiché l'impostazione del Δp desiderato, e dunque della pulizia del filtro, non è cambiata. Viceversa è ragionevole prevedere che sia diminuita la frequenza di intervento del sistema di pulizia, in virtù di un minore accumulo di materiale sulle maniche e quindi di una minor difficoltà a mantenere il Δp ottimale.

Per condurre il confronto tra i due scenari sono necessari due ulteriori accorgimenti:

- Il DCS registra, tramite un solo bit, lo stato del sistema di pulizia: l'obiettivo è dunque ottenere una sequenza binaria (0/1) dalla quale determinare il tempo di funzionamento dell'impianto all'intero del periodo scelto. Per fare ciò è necessario che il tempo di campionamento sia molto inferiore alla durata del ciclo di pulizia: viceversa la sequenza non sarebbe più binaria, ma includerebbe anche valori intermedi qualora l'impianto, all'interno di un singolo passo di campionamento, abbia avuto sia un periodo di marcia che un periodo di fermo. Si è scelto perciò di stringere al massimo il tempo di campionamento, utilizzando la media a 2 secondi dello stato dell'impianto: così facendo si è ottenuta effettivamente la sequenza binaria desiderata. Questo ha però comportato un rapidissimo incremento del numero di dati (da 24 a 43.200 valori per ogni giorno) rendendo impossibile un confronto sull'intero scenario: sarebbe infatti necessario gestire circa 6,5 milioni di valori.
- L'accumulo di materiale sulle maniche del filtro, da cui dipende il funzionamento dei cicli di pulizia, non dipende solo dal dosaggio di reagenti ma anche dal tiraggio del ventilatore finale, che regola la depressione dell'intero impianto. Dato che un aumento del tiraggio, dovuto a problemi nel mantenimento della depressione necessaria, si traduce quasi immediatamente in una riduzione della marcia dell'impianto e della produzione di vapore, si è scelto quest'ultimo dato come indicatore delle condizioni di depressione della linea fumi.

Da queste considerazioni emerge che il periodo per il confronto dev'essere al più lungo qualche giorno e caratterizzato da valori di produzione di vapore simili. Infine, dato che il periodo è molto inferiore alla lunghezza dello scenario, è necessario che anche il dosaggio di reagenti sia rappresentativo del valore medio. L'insieme di queste condizioni è piuttosto stringente, ed è pressoché impossibile trovare due periodi che soddisfino ragionevolmente entrambe le richieste.

In tabella 4.30 sono riportati i giorni individuati, insieme agli indicatori delle condizioni di funzionamento (portata di vapore e di reagenti) e alla durata complessiva dei cicli di pulizia sulle 24 ore.

Tabella 4.30 - Durata dei cicli di pulizia del filtro a maniche

Giorno	Portata di vapore [t/h]		Consumo di reagenti [kg/h]		Durata giornaliera delle operazioni di pulizia	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
2 Maggio	105,2	102,2	807	506	7h 26m	5h 46m
3 Maggio	106,0	105,0	587	336	6h 43m	1h 55m
4 Maggio	104,8	102,4	597	329	8h 38m	5h 17m
5 Maggio	104,5	104,9	827	353	10h 5m	2h 53m
6 Maggio	105,6	104,9	1.139	358	7h 41m	1h 55m
7 Maggio	95,5	105,6	1.001	348	6h 14m	1h 55m
8 Maggio	103,9	105,7	1.282	463	10h 5m	1h 55m

I risultati, che pure indicano una diminuzione dei cicli di pulizia del filtro a maniche, non consentono di trarre conclusioni, poiché è immediato notare l'approssimazione presente rispetto alle considerazioni sopra esposte: nei giorni 3 e 4 Maggio 2012 il dosaggio di bicarbonato è circa la metà della media dello scenario A, così come il 7 Maggio 2012 la produzione di vapore tra i due scenari presenta uno scostamento di oltre il 10%.

Inoltre i coefficienti di correlazione tra il consumo di reagenti e la durata della pulizia sono piuttosto bassi (rispettivamente 0,270 e 0,347 nel 2012 e nel 2013) a conferma del fatto che il consumo di reagenti non è l'unica variabile ad influenzare il funzionamento del filtro.

4.7 Residui del processo di termovalorizzazione

4.7.1 Produzione di residui

Come riportato nel capitolo 3 i residui prodotti dal termovalorizzatore di Parona sono costituiti da tre flussi:

- le ceneri pesanti, che contengono la sabbia esausta e la frazione più pesante delle ceneri di combustione.
- le ceneri leggere intermedie, che vengono separate a monte degli economizzatori.

- le ceneri leggere finali, che vengono separate a valle degli economizzatori.

Il primi due flussi non sono influenzati dal funzionamento della linea fumi, poiché vengono separati prima dell'immissione dei reagenti; dunque in questo lavoro l'interesse è limitato alle ceneri leggere finali. Dal punto di vista quantitativo è però necessario considerare la produzione complessiva di ceneri leggere, perché a fine 2012 è stato installato sui cicloni un sistema di soffiatura pneumatica (*air choc*) che ne migliora significativamente le prestazioni, andando ad aumentare la frazione di ceneri intermedie.

Di seguito sono riportati i dati mensili di produzione di residui in entrambi gli scenari: si riscontra un notevole calo (-10,64%) della produzione specifica nello scenario B. Questo risultato, nonostante la diminuzione del consumo di reagenti, non è affatto scontato: la decomposizione termica del bicarbonato comporta infatti una perdita di peso (in acqua e anidride carbonica) di circa il 37% e si riflette in una produzione di residui tipicamente molto inferiore alla calce.

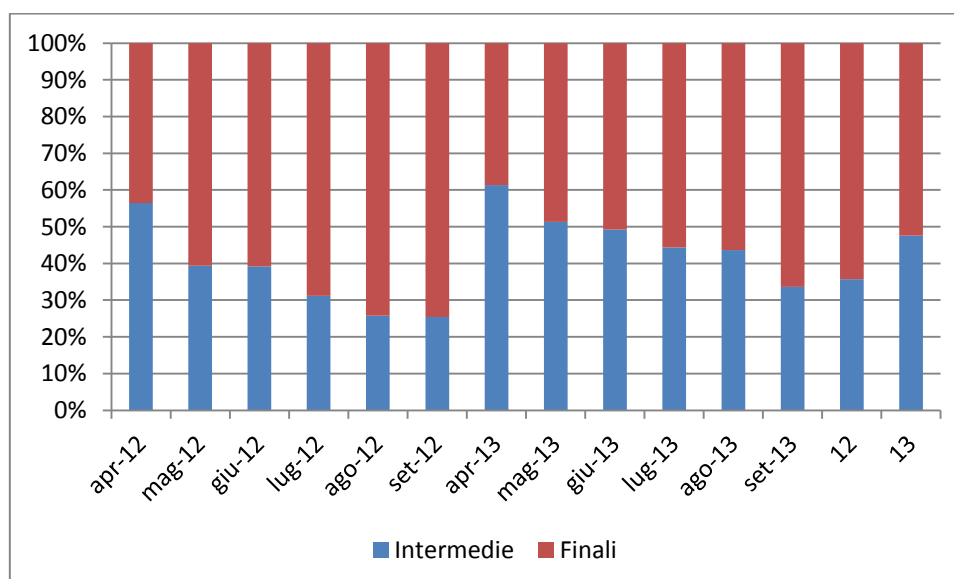
Risulta dunque degna di nota la diminuzione di produzione di residui, e pienamente giustificato il fatto che questa diminuzione sia in proporzione molto inferiore alla diminuzione del consumo di reagenti (-63,88%).

Tabella 4.31 - Produzione di ceneri leggere

Mese	Anno	Totale rifiuti [t]	Totale reagenti [t]	Ceneri intermedie [t]	Ceneri finali [t]	Ceneri totali [t]	Produzione specifica [kg/t _{RIF}]
Aprile	2012	15.261	652	808	623	1.431	93,80
	2013	14.106	283	882	557	1.439	102,02
Maggio	2012	11.250	528	763	1.174	1.937	172,19
	2013	15.602	266	1.060	1.004	2.063	132,25
Giugno	2012	14.753	468	522	811	1.333	90,35
	2013	15.521	218	731	754	1.485	95,71
Luglio	2012	12.166	726	478	1.058	1.536	126,26
	2013	12.792	198	568	712	1.280	100,09
Agosto	2012	13.226	976	431	1.244	1.675	126,64
	2013	15.245	284	635	820	1.455	95,43
Settembre	2012	13.572	796	434	1.271	1.705	125,63
	2013	12.453	263	490	968	1.459	117,14
Totale	2012	80.228	4.146	3.436	6.181	9.618	119,88
	2013	85.718	1.512	4.366	4.815	9.182	107,12

Infine si riporta la proporzione tra ceneri intermedie e ceneri finali.

Figura 4.20 - Proporzione tra ceneri intermedie e finali



4.7.2 Analisi qualitative

Le ceneri leggere sono sottoposte ad analisi semestrali per valutarne le classe di pericolosità. Le analisi includono il contenuto di metalli, idrocarburi, diossine e furani (PCDD/PCDF) e di alcuni altri composti di interesse, riportate in tabella

Non includono però gli elementi necessari (cloro, zolfo, calcio, sodio) per valutare le prestazioni dei reagenti in termini di residuo non reagito e di composti formati.

Tabella 4.32 - Principali parametri delle analisi delle ceneri finali

Prova	UM	I sem. 2012	II sem. 2012	I sem. 2013	II sem. 2013
Mercurio	mg/kg	<1	4,81±1,21	<1	3,27
Idrocarburi totali	mg/kg	77±13	166±25	<20	85±51
PCDD/PCDF	µg/kg	-	-	0,1146	0,6637

4.8 Valutazione economica della sperimentazione

Gli aspetti economici connessi al trattamento dei fumi di un termovalorizzatore sono l'approvvigionamento dei reagenti e il costo di smaltimento delle ceneri leggere, la cui produzione è influenzata dal consumo di reagenti. Tipicamente nel confronto tra idrossido di calcio e bicarbonato di sodio i due aspetti sono alternativi: l'idrossido è più economico, ma comporta maggiori consumi e produzione di residui; il bicarbonato è più costoso ma comporta minori consumi e produzione di residui, cui si aggiunge la possibilità di recuperare questi residui (PSR) piuttosto che avviarli a smaltimento.

Nel caso in esame tuttavia lo scenario B presenta un miglioramento in entrambi gli aspetti: oltre alla diminuzione del costo del reagente, si riscontra un minore consumo e una minore produzione di residui, dunque un minore impegno economico su tutti i fronti. Inoltre, non essendo presente una doppia filtrazione, necessaria per trattenere la maggior parte delle ceneri leggere a monte dell'iniezione del bicarbonato, nello scenario A i PSR erano comunque avviati a smaltimento.

In tabella 4.32 è riportato comunque il confronto, per il quale sono stati utilizzati i valori medi riscontrati nei due scenari: si osserva un risparmio di quasi il 40%, pari a circa 14€ per tonnellata di rifiuto incenerito.

Tabella 4.33 - Confronto economico tra i due scenari

		Scenario A	Scenario B
Prezzo reagenti	Sorbacal®SP [€/ton]	-	180
	Bicarbonato [€/ton]	250	250
Prezzo smaltimento residui	[€/ton]	190	190
Consumo reagenti	Sorbacal®SP [kg/t _{RIF}]	0,00	10,35
	Bicarbonato [kg/t _{RIF}]	53,83	7,89
Produzione residui	kg/t _{RIF}	119,88	107,11
Costo reagenti	€/t _{RIF}	13,46	3,83
Costo smaltimento residui	€/t _{RIF}	22,78	20,35
Costo totale	€/t _{RIF}	36,23	22,32

4.9 Proposta di modifica del dosaggio di reagenti

Sulla base dei risultati sopra esposti sono state proposte al gestore dell'impianto delle modifiche al sistema di dosaggio di reagenti; alcune di queste richiedono però degli interventi strutturali e dunque non sono attuabili in tempi brevi.

La prima modifica proposta riguarda la logica di dosaggio; attualmente il sistema è costituito da due livelli:

- L'algoritmo di calcolo, che determina la richiesta di reagente. L'input dell'algoritmo è la concentrazione di HCl a camino: quando questa è inferiore al set point (6 mg/m^3_n) la richiesta è fissata al minimo, mentre quando è superiore al set point la richiesta viene elaborata normalmente. Inoltre se la concentrazione di HCl a camino scende al di sotto di $2,5 \text{ mg/m}^3_n$ il dosaggio di Sorbacal®SP viene interrotto, per riprendere al di sopra di 5 mg/m^3_n .
- Il controllore, che a partire dalla richiesta determina il dosaggio effettivo. Il dosaggio di Sorbacal®SP è infatti regolato per valori discreti, tramite un segnale binario a tre bit, dunque il controllore verifica l'intervallo cui appartiene la richiesta e dosa l'estremo inferiore dell'intervallo.

E' stato inserito un ulteriore controllo all'interno dell'algoritmo di elaborazione della richiesta: quando la concentrazione di HCl a monte scende al di sotto di 400 mg/m^3_n il dosaggio di Sorbacal®SP viene interrotto. Questo accorgimento permette di anticipare l'interruzione del

dosaggio prevedendo l'abbassamento del valore a camino; le prestazioni riscontrate nello scenario A indicano infatti che l'attuale dosaggio minimo di bicarbonato (circa 224 kg/h) è in grado di controllare una tale concentrazione di HCl nei fumi.

E' stato inoltre proposto al gestore di modificare la linea fumi come segue:

- mantenere a regime una sola linea di bicarbonato in funzione, modificando la linea di trasporto del PAC così da permettere ugualmente il dosaggio dei 40 kg/h necessari.
- portare il dosaggio minimo di Sorbacal®SP da 200 kg/h a 100 kg/h, modificando la coclea di estrazione dal secondo silo.

Il primo intervento è stato recepito positivamente dal gestore, ma così come proposto non è possibile: l'utilizzo di entrambe le linee di trasporto è dovuto anche al fatto che le due linee presentano due diversi punti di immissione nel reattore, garantendo una migliore dispersione del PAC nel flusso dei fumi, e dunque non è opportuno dosare il PAC tramite una sola linea. E' però possibile effettuare delle prove di dosaggio del PAC senza il supporto del bicarbonato per verificare il comportamento della linea di trasporto.

Queste prove verranno condotte nel corso del mese di Maggio 2014 insieme a campionamenti aggiuntivi per monitorare le emissioni di microinquinanti. Oltre a valutare la possibilità di dosare il PAC senza il supporto del bicarbonato, le prove permetteranno di valutare le prestazioni della sola Sorbacal®SP nell'abbattimento dell'HCl: finora non è infatti possibile stabilire se le buone prestazioni riscontrate siano dovute a un'interazione favorevole dei due reagenti.

Il secondo intervento è stato anch'esso recepito positivamente ed è stato programmato durante la fermata della linea 2 prevista a Maggio 2014. Nel corso di questa fermata è infatti già previsto di rendere il dosaggio di Sorbacal®SP sulla linea 2 indipendente dalla linea 1, realizzando un nuovo silo dedicato e una nuova linea di trasporto.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state analizzate le prestazioni ambientali ottenute tramite l'utilizzo combinato di bicarbonato di sodio e calce idrata ad elevata superficie specifica (Sorbacal®SP). L'introduzione della Sorbacal®SP ha permesso un radicale miglioramento del funzionamento della linea fumi in tutti gli aspetti del processo: sono diminuiti infatti il consumo specifico di reagenti, le emissioni di HCl a camino, la produzione di residui.

La situazione del termovalorizzatore di Parona è però molto particolare: si tratta infatti dell'unico esempio in Italia di dosaggio combinato dei due reagenti nello stesso reattore. A questo si aggiunge il malfunzionamento anomalo del bicarbonato di sodio nel primo scenario e l'assenza di recupero dei PSR. Non è dunque immediato valutare le possibilità e le modalità di estensione ad altri impianti della tecnologia oggetto di questo lavoro.

In impianti muniti di doppia filtrazione, è ragionevole ipotizzare che l'iniezione combinata dei due reagenti vanifichi la possibilità di valorizzare i PSR, riducendo o annullando i benefici, sia economici che ambientali, di un'eventuale miglioramento delle prestazioni della linea. Viceversa, in impianti muniti di un singolo stadio di filtrazione l'utilizzo combinato dei due reagenti può effettivamente risultare vantaggioso. Tuttavia, allo stato attuale, gli impianti che utilizzano entrambi i reagenti prevedono l'iniezione in reattori separati, ciascuno dotato di una fase di filtrazione dedicata, il che permette di sfruttare le peculiarità di entrambi i reagenti senza compromettere il recupero dei PSR.

Conclusioni

La maggiore prospettiva di sviluppo sembra dunque essere la sostituzione della calce idrata tradizionale con Sorbacal®SP, indipendentemente dalla configurazione della linea fumi: già in questo lavoro si è evidenziata la maggiore flessibilità di utilizzo, in termini di temperatura di esercizio del reattore, e il minore consumo di reagente.

Risulta perciò fondamentale condurre un'analisi più approfondita sulle prestazioni della sola Sorbacal®SP, che non è stata possibile in questo lavoro a causa dell'utilizzo combinato di due reagenti. E' infatti importante capire se il miglioramento delle prestazioni della linea fumi riscontrato in questo lavoro di tesi sia dovuto a una favorevole interazione tra i due reagenti oppure esclusivamente alla Sorbacal®SP, raccogliendo dati da altri impianti che la utilizzano come unico reagente.

Si ritiene infine importante condurre un'analisi dei residui finalizzata non solo a valutarne la classe di pericolosità, come avviene oggi presso il termovalorizzatore di Parona, ma piuttosto a caratterizzarle dal punto di vista chimico. La caratterizzazione chimica dei residui permette infatti di valutare il comportamento del reagente in termini di completezza del suo utilizzo e rendimento delle reazioni di neutralizzazione: quest'ultimo aspetto assume una notevole importanza sulla base di quanto sopra esposto relativamente ai meccanismi di reazione dell'idrossido di calcio.

Bibliografia

ARPA - Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente (2012), *Impianto di termovalorizzazione dei rifiuti di Modena - Rapporto valutativo sull'attività di monitoraggio effettuata nell'intorno dell'area dell'impianto*.

Basaldella P., Brivio S., Carminati A., Cavallari G. (2005), *Termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani: le scelte tecnologiche ottimali*, Rifiuti Solidi, 19, p. 70-83.

Bodènan F., Deniard P. (2003), *Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes*, Chemosphere, 51, p. 335-347.

Chisholm P., Rochelle G. (1999), *Dry adsorption of HCl and SO₂ with hydrated lime from humidified flue gas*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, p. 4068-4080.

ENEA - Federambiente (2012), *Rapporto sul recupero energetico da rifiuti urbani in Italia*, 3^a Edizione, Marzo 2012.

Fellows K., Pilat M. (1990), *HCl sorption by dry NaHCO₃ for incinerator emissions control*, Journal of the Air and Waste Management Association, 40, p. 887-893.

Grosso M. (2012), *I trattamenti termici dei rifiuti: tecnologie di conversione e di trattamento degli effluenti gassosi; residui del processo*, Dispensa del Corso di "Gestione dei Rifiuti", Politecnico di Milano.

Gruppo Lhoist, *Sorbacal®SP*, Documentazione tecnica, www.sorbacal.com.

Bibliografia

Gruppo Solvay, *Solvair*, Documentazione tecnica, www.solvairsolutions.com.

Gullett B. K., Jozewicz W., Stefanski L. A. (1992), *Reaction Kinetics of Ca-Based Sorbents with HCl*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, p. 2437-2446.

Hlincik T., Buryan P. (2013), *Desulfurization of boiler flue gas by means of activated calcium oxide*, *Fuel Procession Tecnology*, 111, p. 62-67.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (2013), *Rapporto rifiuti urbani*, Edizione 2013.

Le Cloirec P. (2012), *Treatments of polluted emissions from incinerator gases: a succinct review*, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11, p. 381-392.

Moniter - Monitoraggio degli Inceneritori nel Territorio dell'Emilia-Romagna (2011), *Le emissioni degli inceneritori di ultima generazione*, Quaderni Tecnici Moniter.

Muratori A. (2011), *Il nuovo confine tra smaltimento e recupero attraverso la "formula RI" per inceneritori di rifiuti urbani*, *Ambiente e Sviluppo*, 4/2011.

Nethe L., Uwe S. (2008), *Special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents*, *ZKG International*, 7

Pastor S., Zaffaroni L. (2004), *Valutazione delle prestazioni e analisi delle tecnologie applicabili alle linea di depurazione delle emissioni dell'impianto di Silla 2 per la termovalorizzazione di RSU*, Tesi di Laurea, Anno Accademico 2004-2005, Politecnico di Milano.

Pettiau X. (2004), *The evolution of flue gas treatment technologies and their lime based solutions*, 4th European Lime Conference and Exhibition: Lime for a Cleaner Environment, Krakow (Poland), 15-17 September 2004.

Racanella G. (2013), *Abbattimento dei gas acidi ad alta temperatura da termovalorizzazione dei rifiuti: valutazioni sperimentali e analisi LCA comparativa*, Tesi di Laurea, Anno Accademico 2012-2013, Politecnico di Milano.

Sindram M., Pettiau X., Barthe O. (2008), *Flue gas treatment in the ceramic industry*, 10th World Congress on Ceramic Tile Quality QualiCer, Castellon (Spain), 10-13 February 2008.

- Verdone N., De Filippis P. (2004), *Thermodynamic behavior of sodium and calcium based sorbents in the emission control of waste incinerators*, *Chemosphere*, 54, p. 975-985.
- Werther J. (2007), *Gaseous emissions from waste combustion*, *Journal of Hazardous Materials*, 144, p. 604-613.
- Yan R., Chin T., Liang D. T., Laursen K., Ong W. Y., Yao K., Tay J. H. (2003), *Kinetic study of hydrated lime reaction with HCl*, *Environmental Science and Tecnology*, 37, p. 2556-2562.