

Attualità

RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI NO_x IN IMPIANTI DI COMBUSTIONE PER LA PRODUZIONE DI ENERGIA

Nicola Cardellicchio - CNR, Taranto

nicola.cardellicchio@libero.it

Ferruccio Trifirò, professore emerito Università di Bologna

ferruccio.trifiro@unibo.it

In questo articolo si riportano le seguenti informazioni sugli NO_x emessi nell'aria prodotti essenzialmente da impianti industriali: meccanismo di formazione degli NO_x (NO + NO₂), effetti sulla salute della popolazione e relativo impatto ambientale, tecnologie di riduzioni catalitiche (SCR) e non catalitiche (SNCR) e combinazione di entrambe delle emissioni di NO_x e miglioramento dei processi di combustione nella produzione di energia.

Il 26 novembre 2024 il Ministero dell'Ambiente ha emesso una diffida nei confronti di Acciaierie d'Italia, per la gestione dello stabilimento ex Ilva di Taranto, a causa delle emissioni dall'altoforno n. 4 di ossidi di azoto (NO_x) oltre i limiti consentiti, dichiarando il rischio di sanzioni e ulteriori provvedimenti se l'azienda non rientrasse nei parametri di legge entro il termine di 30 giorni [1]. La diffida ministeriale recepisce quanto segnalato da ISPRA, ente deputato al controllo in fabbrica sul rispetto delle prescrizioni dell'Autorizzazione Integrata Ambientale. Il Ministero pertanto ha chiesto ad Acciaierie d'Italia di intervenire sulle emissioni di NO_x nei tempi indicati. Facendo riferimento alla ispezione di ISPRA, il Ministero contesta superamenti dei valori limite per le emissioni di ossidi di azoto al camino E137 del siderurgico. Arpa Puglia ha accertato, infatti, che tale parametro "superava il valore limite giornaliero autorizzato con decreto del 26 ottobre 2012 relativo al riesame dell'Aia".

Secondo il rapporto, il camino E137 del siderurgico registrava un valore medio giornaliero di 223 mg/Nm³, più del doppio del limite consentito di 100 mg/Nm³, fissato dopo il completamento degli interventi di adeguamento ambientale previsti entro il 23 agosto 2023.

Queste notizie, dopo le recenti pubblicazioni di diversi articoli sull'acciaieria di Taranto su "La Chimica e l'Industria" hanno indotto a redigere questo ulteriore articolo, anche in considerazione che uno degli autori (F. Trifirò) è stato uno dei primi a lavorare in Europa sulla riduzione delle emissioni di NO_x, coordinando, a partire dal 1998, due progetti europei (IDECAT COFIN 98 e COFIN 2000) sull'abbattimento delle emissioni di NO_x e pubblicando diversi articoli, di cui se ne riportano solo due ed un'ultima review sulla tematica [2-4].

Emissione di NO_x

Gli ossidi di azoto (NO_x) vengono generati in tutti i processi di combustione che utilizzano l'aria come comburente, per reazione tra ossigeno e azoto ad alte temperature, qualsiasi sia il combustibile utilizzato [5-7]. Gli NO_x derivano in gran parte dai processi di combustione industriali (inceneritori, cementifici, forni fusori), dalle centrali termoelettriche, dai trasporti autoveicolari, dagli impianti che lavorano composti azotati, dal riscaldamento civile e dall'incenerimento dei rifiuti; le sorgenti naturali di emissione sono i suoli, i vulcani e i fenomeni temporaleschi. Il monossido di azoto (NO) è il primo a formarsi negli impianti di combustione

per reazione endotermica fra N_2 e O_2 a temperature $>1200\text{ }^\circ\text{C}$ [6], con una percentuale tra 90-95% con il 10-5% di NO_2 . Successivamente, dopo l'emissione in atmosfera e dopo qualche ora per reazione esotermica in genere catalizzata da sostanze organiche volatili (perossidi radicali) e dalla luce, si osserva l'ossidazione di NO in biossido di azoto (NO_2). Per quanto riguarda l'altoforno di un'industria siderurgica, nella parte bassa dell'impianto viene insufflata aria arricchita di ossigeno preriscaldata a circa $1000\text{ }^\circ\text{C}$. L'aria arriva in contatto con il coke che si incendia con produzione di CO e CO_2 secondo l'equilibrio di Boudouard. Il gas risale poi l'altoforno riducendo l'ossido di ferro a ferro metallico. Il gas d'altoforno che si origina è una miscela di gas contenente N_2 , CO , CO_2 , H_2 , NO_x e ceneri.

Effetti negativi per il genere umano e per l'ambiente degli NO_x

Il pericolo della emissione di NO_x è elevato, nonostante il tempo medio di permanenza in atmosfera sia solo circa di tre giorni per NO_2 e quattro giorni per NO . Questi due ossidi, infatti, vengono rimossi in seguito a reazioni chimiche che portano alla produzione di altri inquinanti. A temperatura ambiente NO è un gas inodore ed incolore e poco tossico; mentre NO_2 è un gas rossastro, con un odore forte e percepibile all'olfatto già a basse concentrazioni, è un forte ossidante e irritante per le mucose con cui viene a contatto e può concorrere all'insorgere di deterioramento delle funzioni polmonari, portando a bronchiti croniche, asma ed enfisema polmonare [8]. La concentrazione di NO_2 già a $4\text{-}5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ provoca irritazione alle mucose di naso ed occhi; comunque l'Organizzazione Mondiale per la Sanità (OMS) [8] raccomanda un valore limite orario per la salute umana della concentrazione di NO_2 nell'aria nelle 24 ore di $25\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre il valore limite annuale proposto è di $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Effetti negativi degli NO_x sull'ambiente

Gli NO_x hanno diversi effetti negativi nei riguardi dell'ambiente (Fig. 1) [9], e quindi anche sulla salute umana, perché contribuiscono a creare lo smog fotochimico (fumo e nebbia), indotto dalle radiazioni ultraviolette del sole con produzione di ozono (O_3), nitrati organici, PM_{10} e piogge acide. Le radiazioni UV del sole catalizzano le seguenti reazioni:

- 1) la produzione di ozono (O_3) troposferico in estate con le seguenti reazioni:
 $NO_2 + h\nu \rightarrow O\cdot + NO$, $O_2 + O \rightarrow O_3$ [10];
- 2) la produzione di perossiacetilnitrati e di alchil-nitrati (PAN) per reazione degli NO_x con le sostanze organiche volatili (VOC) presenti nell'atmosfera [11];
- 3) la produzione di particolato aerodisperso di dimensione di 10 micron (PM_{10}), specialmente in inverno per reazione degli NO_x con altre sostanze presenti nell'atmosfera;
- 4) inoltre NO_2 reagendo con l'acqua in atmosfera produce HNO_2 e HNO_3 ($2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$) responsabili delle piogge acide che inquinano il suolo e le acque [12].

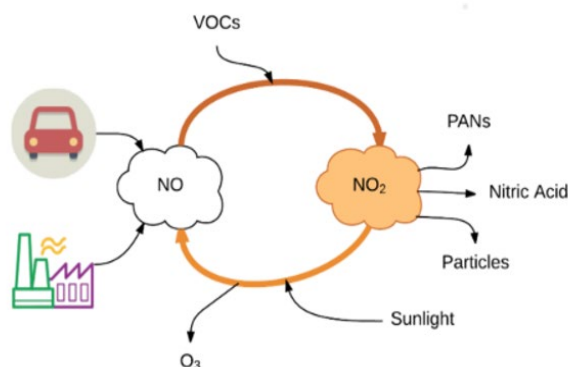


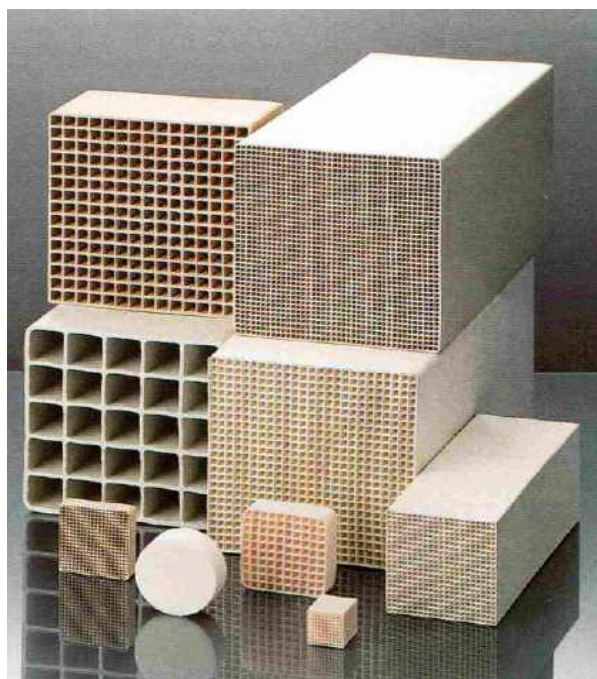
Fig. 1 - Trasformazione degli NO_x in atmosfera

Tecnologie di riduzione degli NOx

L'eliminazione degli NOx dai fumi di combustione mediante processi di riduzione a N₂ e H₂O con NH₃ o urea è realizzata con le seguenti tre tecnologie:

- 1) selective catalytic reduction (SCR);
- 2) selective not catalytic reduction (SNCR);
- 3) sistemi ibridi, ossia combinazione delle tecnologie SNCR e SCR [13].

L'urea che si trasforma in NH₃ e CO₂ è molto più vantaggiosa di NH₃, perché è più facile da stoccare, non ha le caratteristiche pericolose dell'ammoniaca e per questo può essere trattata da personale ordinario; l'unico inconveniente è dovuto al fatto che tende a cristallizzarsi a temperature relativamente basse. Nella tecnologia SCR [14, 15] la miscela di ammoniaca o urea e aria viene iniettata nei fumi da trattare in un reattore che contiene il catalizzatore per formare azoto elementare e vapore acqueo. L'abbattimento degli ossidi di azoto avviene nel reattore a una temperatura di circa 300-350 °C con catalizzatori a base di ossidi di vanadio, tungsteno e



titanio ed altri promotori e possono avere una forma geometrica a nido d'ape (Fig. 2) o a piatto. I vantaggi nell'utilizzo di un reattore SCR sono i seguenti: il processo può essere utilizzato in grandi impianti di combustione; l'emissione di NOx può essere ridotta fino al 95%; la conversione di NOx non produce inquinanti secondari. Il catalizzatore deve essere collocato a valle dell'impianto di combustione, dopo i sistemi di eliminazione delle polveri, affinché non si danneggi. È inoltre possibile utilizzare come riducenti H₂, CO, CH₄, idrocarburi con catalizzatori a base di Pt o di CeO₂ con zeoliti che per adesso sono utilizzati negli autoveicoli.

Fig. 2 - Catalizzatori a nido d'ape

Nella tecnologia SNCR [14, 15] i reagenti a base di ammoniaca o di urea sono introdotti in uscita dalla camera di combustione senza utilizzo di un catalizzatore ad una temperatura tra 850-1050 °C. Questa tecnologia consente rendimenti di riduzione dell'emissione di ossidi di azoto compresi tra il 50 e 80%. I vantaggi di questa tecnologia sono che le attrezzature sono abbastanza facile da installare, non occupano troppo spazio ed hanno minori costi di installazione e di gestione.

I "Sistemi ibridi SNCR/SCR" [16] sono stati recentemente sviluppati dall'azienda Yara utilizzando una combinazione di tecnologie SNCR e SCR; in particolare viene prima introdotto il sistema SNCR e dopo quello SCR. I vantaggi di questi sistemi ibridi sono rappresentati dalla riduzione delle dimensioni del catalizzatore da installare, dalla riduzione dei costi di investimento e dal volume dell'impianto da installare.

Modifiche degli impianti di combustione

Si può ridurre la produzione degli NOx con le seguenti modifiche degli impianti di combustione:

- 1) agendo sulle apparecchiature per ottenere una combustione il più uniforme possibile;
- 2) evitando picchi di temperatura;
- 3) cercando di ridurre la velocità e la temperatura di combustione;

- 4) effettuando il premiscelamento del combustibile con l'aria comburente a monte della fiamma in modo da rendere la temperatura di combustione il più uniforme possibile;
- 5) utilizzando un basso eccesso d'aria;
- 6) realizzando un ricircolo dei fumi, una riduzione del preriscaldamento dell'aria ed una combustione a stadi [13, 17].

Recentemente è stata proposta l'adozione del sistema di ricircolo dei gas di scarico, definito anche EGR (sigla derivata dall'inglese Exhaust Gas Recirculation) che consiste nel riciclare una parte dei gas di scarico, ormai inerti e relativamente più freddi, iniettandoli di nuovo nelle camere di combustione, così da contenere le temperature interne e l'eccesso d'ossigeno, principali fattori della formazione degli NOx [18]. Inoltre, dal primo gennaio 2025 entrerà in vigore una nuova normativa europea [19] che rivoluzionerà il modo in cui sono gestite le caldaie industriali, con l'obbligo di installare sistemi di regolazione automatica dell'ossigeno in tutti gli impianti di media ed elevata potenza. La regolazione automatica dell'O₂ permetterà di ottimizzare il processo di combustione, riducendo gli sprechi e massimizzando l'efficienza energetica; questo ridurrà la produzione di NOx, aumentando quindi efficienza, sicurezza e sostenibilità ambientale.

Bibliografia

- [1] [Ex Ilva, inquinanti oltre i limiti: il ministero dell'Ambiente diffida Acciaierie d'Italia](#)
- [2] S. Blasioli, E. Roncari, D. Scagliarini, F. Trifirò, *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 2001, **26**, 245.
- [3] S. Albonetti, F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2008, **1**, 94.
- [4] F. Trifirò, *Tecnologie catalitiche avanzate per l'abbattimento di NOx*, AIRI, 2016.
- [5] [What Are NOx Emissions? Effective Methods for NOx Removal | IFS](#)
- [6] [Ossido di azoto | Formula, proprietà e applicazione](#)
- [7] [Ossidi di azoto: NO, NO2 e NOx - Inquinante atmosferico - BeLabs](#)
- [8] [Linee guida globali Oms sulla qualità dell'aria 2021 - Certifico Srl](#)
- [9] [Biossido di azoto \(NO2\) nella nostra atmosfera agicn.org](#)
- [10] [Formazione di ozono in troposfera per reazione chimica](#)
- [11] [Effect of the Alkoxy Radical Chemistry on the Ozone Formation from Anthropogenic Organic Compounds Investigated in Chamber Experiments | ACS ES&T Air](#)
- [12] [Cos'è lo smog fotochimico? - Sigma Terra](#)
- [13] [Emissioni NOx e impianti industriali: come abbatterle](#)
- [14] [SCR e SNCR che cosa sono? Quali le differenze? - Azotal](#)
- [15] [Ecotherm SRL - DeNOx SNCR & SCR - Riduzione degli NOx](#)
- [16] [Sistemi ibridi SNCR/SCR | Yara Italia](#)
- [17] [Valori limite NOx: novità sulle normative ambientali per le emissioni industriali](#)
- [18] [Ossidi d'Azoto \(NOx\): cosa sono e quando si generano](#)
- [19] [Il 2025 porta una rivoluzione nel mondo delle caldaie industriali: ecco cosa cambia - Venetiae Progetti](#)