



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA-2011-0021996 del 31/08/2011

enipower

Stabilimento di Livorno

via Aurelia 7. 57017 Stagno (LI)
Telefono: 0586 948395
Telefax : 0586 948546

Piazza Vanoni, 1
20097 San Donato Milanese (MI)
Tel. centralino: +39 02520.1
www.enipower.it

Livorno 26/08/11
Prot. EPLI/FC/260811/01

Spett.le **ISTITUTO SUPERIORE PER LA
PROTEZIONE E LA RICERCA
AMBIENTALE**
Via Vitaliano Brancati 48
00144 - Roma

Spett.le **MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA
TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE**
**Direzione Generale Valutazioni
Ambientali**
Via Cristoforo Colombo, 44 -
00147 ROMA

Spett.le **MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA
TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE**
**Direzione Generale per la
Salvaguardia Ambientale**
Via Cristoforo Colombo, 44 -
00147 ROMA



Oggetto: trasmissione del documento **Livorno Caldaia C - Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti** ai sensi all'art.1 comma 3 dell'Autorizzazione Integrata Ambientale, DVA-DEC-2011-0000018 del 25/01/2011

La Società **enipower Spa** con sede legale in S. Donato Milanese (MI), Piazza Vanoni n.1, C.F. 12958270154

- in ottemperanza all'art.1 comma 3 del DVA-DEC-2011-0000018, e a completamento di quanto già comunicato al par. 1.3.1.2 della Relazione tecnica : Piano di Monitoraggio e Controllo esecutivo e Piano di Realizzazione prescrizioni AIA inviatovi con comunicazione del 26/05/11 prot. EPLI/FC/260511/01

TRASMETTE

Il Documento : **Livorno Caldaia C – Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti**

Il documento, descrive gli interventi da realizzarsi sull'impianto denominato Caldaia C dello stabilimento Enipower di Livorno atti a conseguire i limiti emissivi prescritti al par. 9.2.3 del Parere Istruttorio.

Cordiali saluti.

enipower spa
Stabilimento di Livorno
Il Responsabile
Ing. Fabio Cuccinella
Fabio Cuccinella

enipower spa

Sede legale in San Donato Milanese (MI), Piazza Vanoni 1
Capitale sociale euro 944.947.849 I.v.
Registro Imprese di Milano / R.E.A. Milano n. 1600596
Codice Fiscale e Partita IVA 12958270154
Società soggetta all'attività di direzione e coordinamento dell'Eni S.p.A. / Società con unico socio

ANSALDO CALDAIE S.p.A.	Title	Doc. Nr.	Rev.	Page	Of
	Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti		0	1	30
Technical Document	Derived From	Job. Nr.	Issued By IPF		

Distribution List

Confidence Level:					
Apply to:					

Sommario/Summary

0	Emissione / First Issue	<i>IPF</i> Rogora M.	<i>IPF</i> Giani T.		<i>IPF</i> Mainini G.	<i>C. SER.</i> Pezzani F.	10.08.11
Rev	Description	Author	Author	Checked	Checked	Approved	Date

File Name	
Confidential informations, property of Ansaldo Caldaie S.p.A., not to be used for any purpose other than that for which they are supplied.	

Indice

Indice.....	2
Indice delle figure	4
1 Introduzione.....	5
2 Sistema di combustione attuale.....	6
3 Valori limite di emissioni (VLE) previste dal decreto.....	9
4 Formazione degli inquinanti.....	11
4.1 Formazione ed effetti del CO	11
4.2 Formazione ed effetti degli NO _x	12
5 Riduzione delle emissioni di NO_x nel processo di combustione.....	13
5.1 Bruciatori Low NO _x (LNB).....	13
5.2 OFA (Over Fire Air)	15
5.3 BOOS (Burner Out Of Service).....	16
5.4 Reburning.....	16
5.5 Gasmixing freddo	17
5.6 Gasmixing caldo.....	17
6 Trattamento dei fumi per l'abbattimento di NO_x ed SO_x.....	18
6.1 Riduzione selettiva non catalitica	18
6.2 Riduzione Catalitica Selettiva (SCR).....	19
6.3 Sistemi FGD (Flue Gas Desulfurization).....	19
6.4 Considerazioni in merito all'adozione di sistemi SCR, SNCR o FGD sulla caldaia C di Livorno...	22
7 Interventi da attuare	23

7.1	Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 1	23
7.1.1	<i>Atomizzatori a premiscelazione interna di tipo V-jet</i>	23
7.1.2	<i>BOOS (Burner Out Of Service)</i>	24
7.2	Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 2	24
7.2.1	<i>Rotazione delle lance gas</i>	25
7.2.2	<i>Gas mixing freddo</i>	25
7.3	Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 3	26
7.3.1	<i>Iniezione di acqua mediante lancia centrale</i>	26
7.3.2	<i>By-pass Riscaldatore Aria</i>	26
8	Programma di attuazione progetto di adeguamento	28
9	ALLEGATI	28

Indice degli allegati

Allegato 1: Programma di attuazione progetto di adeguamento

Indice delle figure

Figura 1: assieme generale caldaia C Breda	6
Figura 2: disposizione frontale dei bruciatori.....	7
Figura 3: lancia olio combustibile vapore	7
Figura 4: Disposizione delle lance gas sul coperchio frontale del bruciatore.....	8
Figura 5: Concentrazioni di NO _x in funzione della temperatura	13
Figura 6: Bruciatore TEA-BA Low NOx.....	14
Figura 7: getti swirlati.....	14
Figura 8: Schema di funzionamento del sistema OFA.....	15
Figura 9: Schema di funzionamento del Reburning	17
Figura 10: Reazioni relative ad NH ₃	18
Figura 11: Unità FGD installate su impianti di potenza negli Stati Uniti, giugno 1983.....	20
Figura 12: Numero di unità FGD in servizio nel 1998	21

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti					5/29	
ANSALDO CALDAIE s.p.a	Auth Rogora M.	Auth Giani T.	Check	Check Mainini G.	Appr Ferrazzi P.	10.08.11

1 Introduzione

Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, ha emesso (decreto DVA-DEC-2011-0000018) in data 25-01-2011 l'Autorizzazione Ambientale Integrata (AIA) per l'esercizio della Centrale termoelettrica EniPower sita nel comune di Collesalvetti (LI), all'interno del quale sono definiti i limiti di emissione e le prescrizioni di esercizio.

In particolare per il caso trattato in questo studio, si farà specifico riferimento alla caldaia identificata come "C".

Nello specifico, in accordo a quanto richiesto da tale decreto, EniPower ha commissionato ad Ansaldo Caldaie un progetto di adeguamento atto a definire le modifiche e le migliorie da apportare al sistema di combustione per adeguarlo alle BAT (Best Available Technology) utilizzando, per gradi di complessità crescenti, le possibili tecniche di riduzione delle emissioni atte ad ottemperare alle prescrizioni in materia di emissioni inquinanti in aria previste dall'A.I.A.

Al fine di valutare la fattibilità tecnico-economica delle possibili soluzioni si è sviluppato uno studio orientato a verificare la sostenibilità degli interventi in termini ambientali ed economici tenendo presente, tra l'altro, i vincoli legati all'attività dello stabilimento per il quale è necessario garantire elevati standard di affidabilità e disponibilità nella fornitura di energia elettrica e vapore, preservare l'efficienza energetica della produzione e verificare gli spazi necessari alla realizzazione degli interventi richiesti rispetto a quelli disponibili.

2 Sistema di combustione attuale

La caldaia C è una caldaia di tipo "Bi-drum", a due corpi cilindrici, di fabbricazione Breda Termomeccanica, risalente al 1973. La caldaia si trova all'interno dell'area della Raffineria di Livorno ed opera all'interno della centrale Enipower per la produzione di vapore destinato alla raffineria per la produzione di energia elettrica venendo espanso in apposite turbine a vapore.

La figura 1 mostra il layout generale della caldaia.

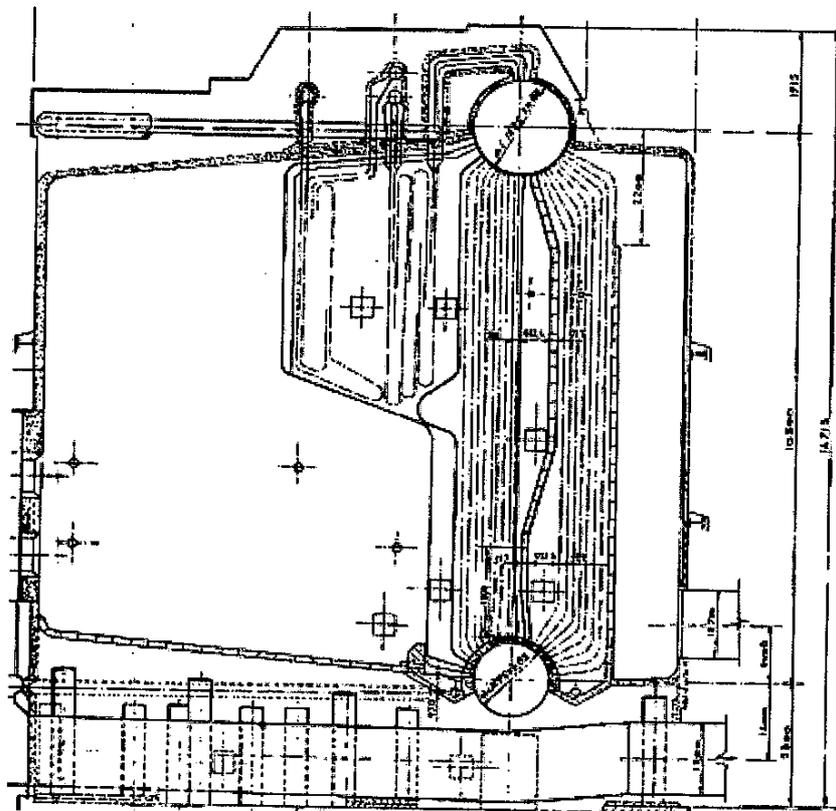


Figura 1: assieme generale caldaia C Breda

La caldaia è un'unità policom bustibile (gas e olio combustibile) con una potenza termica di combustione di 113,6 MWT, nominalmente in grado di generare circa 135 t/h di vapore al carico massimo continuo (MCR) alla pressione di timbro di 97 kg/cm².

Il sistema di combustione è costituito da sei bruciatori Ansaldo Breda di tipo "barrel" adatti per la combustione simultanea di olio e gas.

Nel marzo 2009 sono stati installati da Ansaldo Caldaie bruciatori con nuovo sistema di iniezione detto a premiscelazione interna. In questo caso la combustione dell'olio nel bruciatore avviene mediante una lancia centrale in cui scorrono olio e vapore in due tubi concentrici. Il combustibile ed il vapore si miscelano nella testina atomizzatrice per poi essere iniettati nella camera di combustione.

La combustione del gas avviene invece mediante 3 lance fisse alimentate da un toro comune che distribuisce uniformemente la portata di gas. Ogni lancia termina con un ugello la cui foratura regola il flusso e la diffusione del gas in camera di combustione.

La disposizione delle lance (cerchiate in colore rosso) è illustrata nella figura 4:

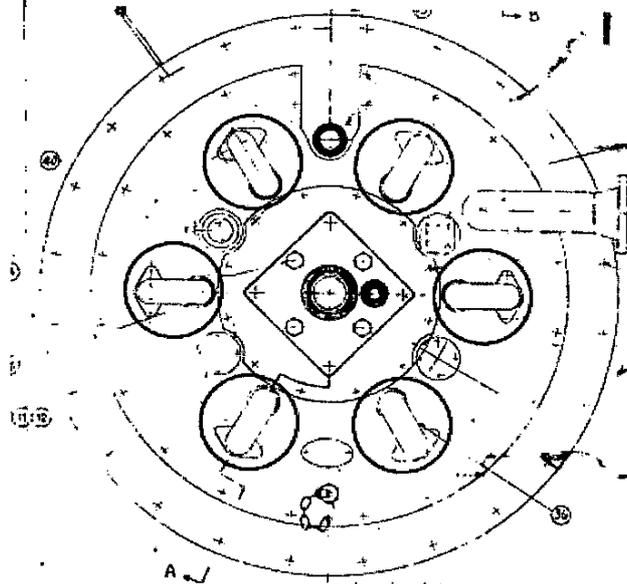


Figura 4: Disposizione delle lance gas sul coperchio frontale del bruciatore

3 Valori limite di emissioni (VLE) previste dal decreto.

La Caldaia C è una caldaia Policombustibile, normalmente esercita in conduzione mista al 50% circa olio e gas. Tale assetto viene mantenuto in quanto garantisce maggiore affidabilità alla Caldaia stessa (per eventuale mancanza di un combustibile la caldaia compensa la carenza sopraggiunta con l'altro combustibile). L'affidabilità, essendo la Caldaia asservita alla fornitura di vapore per il processo della Raffineria Eni R&M, deve essere garantita per evitare fermate intempestive degli impianti che operano in regime di "attività a rischio di Incidente rilevante".

In queste condizioni di esercizio, i consuntivi delle emissioni dell'ultimo quadriennio relativi alla caldaia C sono i seguenti:

	2007	2008	2009	2010
SO₂ (mg / Nm₃)	972	872	926	927
NO_x (mg / Nm₃)	449	432	353	288
CO (mg / Nm₃)	14	27	26	32
Polveri (mg/Nm₃)	46	29	21	27

Relativamente alle caldaie Policombustibile, le BREF e le LGMTD, individuano, per gli impianti esistenti con potenzialità compresa tra 100 – 300 MWt, i seguenti limiti di emissione conseguibili mediante le opzioni BAT disponibili.

	Livelli di emissione da combustione di Olio combustibile	Livelli di emissione da combustione di Gas Naturale
SO₂ (mg / Nm₃)	100 – 250	-
NO_x (mg / Nm₃)	50 – 200	50 – 100
CO (mg / Nm₃)	30 – 50	30 – 100
Polveri (mg/Nm₃)	5 - 25	-

Inquadrando la caldaia C come impianto policombustibile all'interno delle BAT e ponderando il contributo energetico dei combustibili utilizzati, ipotizzando un contributo energetico pari al 50% per entrambi i combustibili, i limiti da BAT diventano:

	Livelli di emissione da combustione 50% olio combustibile e 50% gas naturale	mg/Nm₃@3%O₂ dry
SO ₂	50 - 125	mg/Nm ₃
NO _x	50 - 150	mg/Nm ₃
CO	30 - 100	mg/Nm ₃
Polveri	5 - 12,5	mg/Nm ₃

Tenendo quindi in debita considerazione l'attuale scenario e le indicazioni deducibili dalle BREF e LMTG, il decreto DVA-DEC-2011-0000018 ENIPOWER-COLLESALVETTI emesso il 25.01.2011 ha definito ed autorizzato i seguenti valori limite:

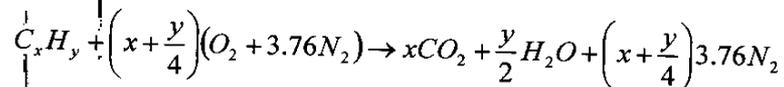
		PERIODO 0	PERIODO 1	PERIODO 2	PERIODO 3
Camino	Inquinante	VLE (primi 6 mesi dal rilascio AIA)	VLE (dal 7° al 30° mese)	VLE (dal 31° al 66° mese)	VLE (dal 67° mese)
N°6 Caldaia C	SO ₂ (mg / Nm ³)	1700	25		
	NO _x (mg / Nm ³)	650	300	150	100
	CO (mg / Nm ³)	100	100	100	100
	Polveri (mg/Nm ³)	50	50		

Tali valori, da intendersi con una %O₂ pari al 3%, fanno riferimento all'utilizzo del solo gas naturale. Nel caso di utilizzo di olio combustibile, lo stesso limite dovrà essere aumentato del valore previsto dal Dlg. 152/06, ovvero in caso di utilizzo simultaneo di entrambe le tipologie di combustibile (olio combustibile e gas naturale o fuel gas), i valori limite sono pari alla somma dei limiti di entrambe le tipologie ponderati con la frazione della potenza termica fornita da ciascuno di essi.

Enipower, allo scopo di adempiere alle prescrizioni nei tempi e limiti imposti dal decreto AIA, ha predisposto con l'ausilio di Ansaldo Caldaia un programma di adeguamento di seguito descritto, valutando le soluzioni possibili e definendo gli interventi ritenuti più adeguati dal punto di vista tecnico, economico e logistico.

4 Formazione degli inquinanti

L'equazione seguente descrive la combustione completa in condizioni stechiometriche di un generico idrocarburo:



Come si può notare, dalla trasformazione chimica, si ottengono solamente CO_2 e H_2O . L'anidride carbonica e l'acqua (in forma gassosa) sono comunemente presenti in atmosfera e non sono considerati inquinanti, tuttavia entrambi contribuiscono all'effetto serra.

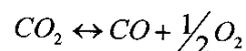
Nella realtà il processo di combustione genera una serie di altri inquinanti la cui formazione deriva da tre cause principali:

1. Il processo di combustione è in varia misura incompleto e ciò porta alla presenza, nei fumi di scarico a valle del processo di combustione, di CO, idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati, particelle carboniose ed agglomerati di esse.
2. Le condizioni del processo innescano reazioni secondarie indesiderate che coinvolgono l'azoto atmosferico e che portano alla formazione di ossidi di azoto (NOx).
3. Le impurezze presenti nei combustibili portano alla formazione di sostanze ad esse associate: ad esempio generalmente lo zolfo è associato alla formazione di SO_2 ed SO_3 . Inoltre è possibile ritrovare nei gas combusti polveri inorganiche e gas acidi.

4.1 Formazione ed effetti del CO

Il CO è il principale prodotto della combustione incompleta e può essere utilizzato per stimare l'efficienza del processo chimico.

La produzione di CO è principalmente regolata dalla seguente reazione complessiva di equilibrio:



Le analisi riguardanti la termodinamica e la cinetica del processo indicano che la formazione del monossido di carbonio è imputabile principalmente a tre fattori.

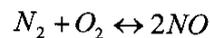
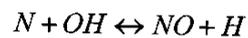
1. Temperature eccessivamente basse, cioè esiste maggior possibilità di formazione in zone fredde delle pareti della camera di combustione.

2. Ossigeno insufficiente, ad esempio in miscele riducenti o zone riducenti per aria mal distribuita.
3. Tempo di permanenza inadeguato

4.2 Formazione ed effetti degli NO_x

Gli ossidi di azoto vengono generalmente indicati con NO_x che rappresenta l'insieme di NO ed NO₂ anche se comprendono una miscela più complessa comprendente altri composti quali N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, N₂O.

Un possibile meccanismo di formazione dell'ossido nitrico nei processi di combustione è stato introdotto per la prima volta dallo Zel'dovich ed è noto appunto come "Zel'dovich mechanism" costituito dalle seguenti equazioni.



Quest'ultima equazione è attualmente considerata trascurabile.

Questo processo è noto anche con il nome di "thermal NO_x" in quanto l'ossidazione dell'azoto presente nell'aria necessita di temperature molto elevate. Pertanto il massimo di formazione di questi ossidi si avrà per rapporti di miscela che garantiscono il raggiungimento della massima temperatura di fiamma.

Una seconda teoria sulla formazione degli NO_x è quella del Bowman o del "partial equilibrium". Questa teoria segue il meccanismo indicato dallo Zel'dovich ed è basata sull'esistenza di una condizione intermedia in cui ci sia una concentrazione in eccesso di ossigeno atomico.

Un terzo meccanismo di formazione degli ossidi di azoto coinvolge i radicali derivati dagli idrocarburi. Questi radicali possono rompere il triplo legame della molecola di azoto dando origine ad un azoto molecolare che viene successivamente ossidato ad NO. Fenimore ha chiamato l'ossido nitrico formatosi in questo modo "prompt NO". A differenza del meccanismo precedente questo processo è molto veloce e non necessita di temperature elevate.

In generale il meccanismo "thermal" incide principalmente sulla formazione di NO_x con percentuali che vanno dal 60 al 90%.

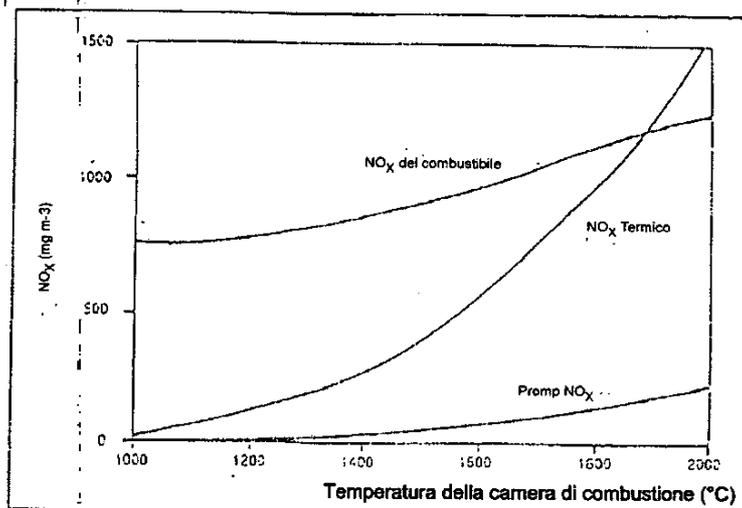


Figura 5: Concentrazioni di NO_x in funzione della temperatura

Le tecniche usate per diminuire la formazione di NO_x sono basate sui seguenti principi:

- riduzione delle temperature con iniezione di acqua o vapore nel bruciatore (tale metodo risulta particolarmente gravoso in termini di riduzione dell'efficienza dell'impianto);
- riduzione delle temperature di fiamma a secco con combustione premiscelata o a stadi basata sulla riduzione di ossigeno (miscele ricche di combustibile a disposizione della combustione nella zona ad alta temperatura e successiva post-combustione, a temperature minori, delle miscele formate nella prima zona).

5 Riduzione delle emissioni di NO_x nel processo di combustione

Alla luce di quanto descritto nel paragrafo precedente sono state sviluppate diverse tecnologie, che coinvolgono il sistema di combustione, per il contenimento delle emissioni inquinanti.

5.1 Bruciatori Low NO_x (LNB)

Fanno parte di questa famiglia i bruciatori di recente concezione che presentano un'aerodinamica molto spinta in grado di favorire una combustione a più stadi con il conseguente contenimento delle temperature.

Nella figura sottostante è rappresentato il bruciatore Low NO_x TEA-BA prodotto da Ansaldo Caldaie: è possibile notare che l'aria fluisce in camera di combustione in due differenti condotti.

Confidential informations, property of Ansaldo Caldaie S.p.A., not to be used for any purpose other than that for which they are supplied.

L'aria primaria, più prossima alla fiamma, permette un primo stadio di combustione sotto stechiometrica; nello stadio successivo l'aria secondaria fornisce l'ossigeno necessario al completamento della combustione.

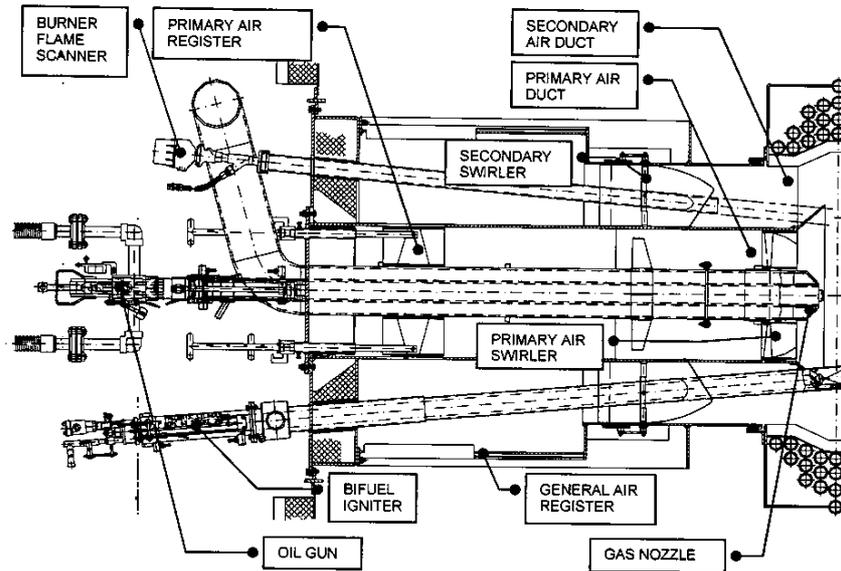


Figura 6: Bruciatore TEA-BA Low NOx

In questo caso ai due flussi di aria è imposto un moto rotatorio (o di swirl) in grado di generare zone di ricircolo ed aumentare i tempi di residenza minimizzando la formazione di monossido di carbonio e particolato.

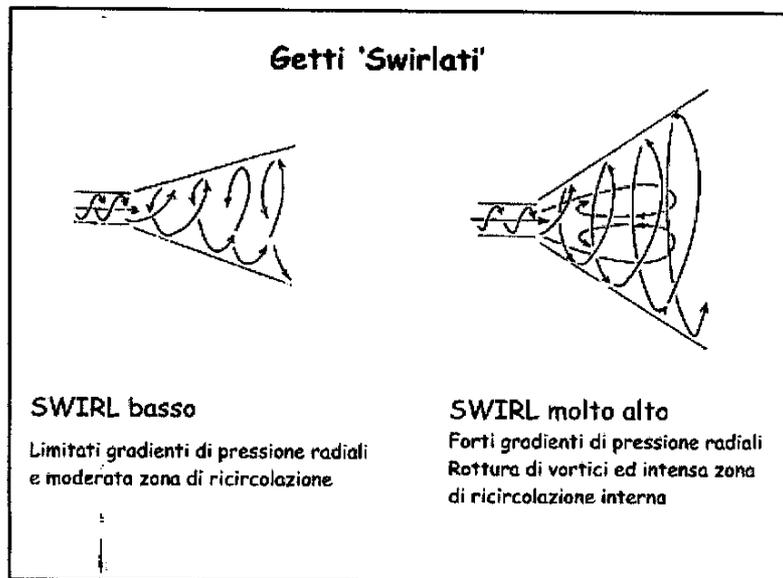


Figura 7: getti swirlati

Nel caso specifico della caldaia C di Livorno, dopo un'analisi delle modifiche che comporterebbe l'installazione dei bruciatori, si ritiene di non poter applicare questa tecnologia. I bruciatori Low NOx, a causa della loro particolare aerodinamica necessitano di un diametro di gola maggiore non compatibile con le dimensioni attuali.

5.2 OFA (Over Fire Air)

La tecnologia OFA è finalizzata all'ottenimento di due differenti zone in cui avviene e si completa la combustione all'interno della caldaia:

- Una prima zona riducente (1) (si veda la figura sottostante) dove i bruciatori lavorano in condizioni sotto stechiometriche.
- Una zona ossidante (2) in cui viene iniettata l'aria necessaria al completamento della combustione e controllando la formazione di CO e di idrocarburi incombusti.

In questo modo si ottiene una combustione dilazionata in grado di limitare le temperature in camera di combustione contenendo la formazione di NO_x.

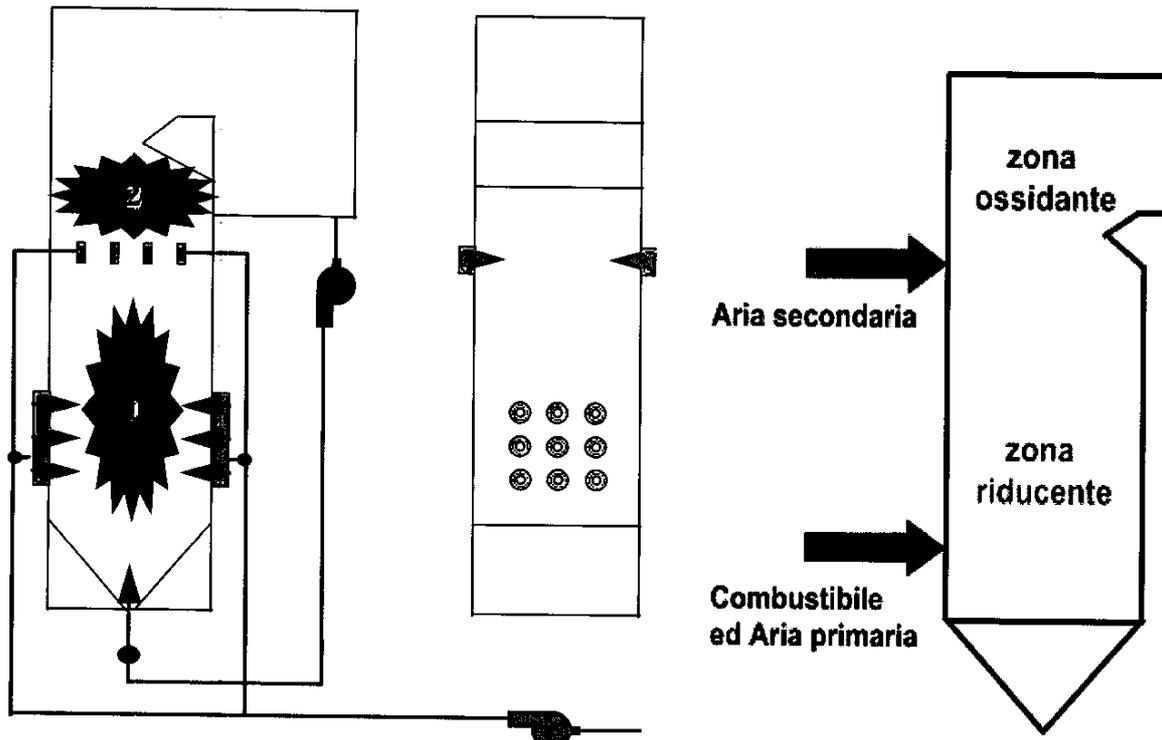


Figura 8: Schema di funzionamento del sistema OFA

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti						16/29
ANSALDO CALDAIE s.p.a	Auth <i>Rogora M.</i>	Auth <i>Giani T.</i>	Check	Check <i>Mainini G.</i>	Appr <i>Ferrazzi P.</i>	10.08.11

Generalmente la tecnologia OFA è abbinata ai bruciatori Low NO_x (LNB) per ottenere le migliori prestazioni in termini di riduzione degli NO_x.

Come si può notare dallo schema in figura 7, per adottare la tecnologia OFA, sono necessarie modifiche ai condotti ed alle parti in pressione per l'inserimento degli iniettori OFA stessi. Inoltre per ottenere l'effetto desiderato occorre iniettare l'aria al di sopra dei bruciatori. Nel caso di Livorno la caldaia non permette l'adozione di questo per la mancanza degli spazi necessari, le modifiche da apportare richiederebbero comunque interventi rilevanti anche dal punto di vista dei costi. Il sistema di combustione richiederebbe di operare con eccessi d'aria dell'ordine del 10-12%.

5.3 BOOS (Burner Out Of Service)

La tecnologia BOOS (Burner Out Of Service) è molto simile al sistema OFA descritto nel paragrafo sopra: l'effetto di riduzione di NO_x è generalmente inferiore al caso OFA a fronte del fatto che le due zone, riducente ed ossidante, sono molto vicine. Le modifiche da apportare al sistema di combustione sono minime: la fila più alta di bruciatori viene messa fuori servizio con i registri dell'aria completamente aperti. In questo modo i bruciatori spenti si comportano come gli ugelli OFA, completando la combustione e controllando la formazione di CO e incombusti.

La caldaia C di Livorno, avendo 2 file di bruciatori, permette l'applicazione del BOOS, i cui risultati sono già noti in seguito alle prove del 2009 in combustione mista olio-gas.

5.4 Reburning

Nei paragrafi precedenti sono state descritte le migliori tecnologie per la riduzione degli ossidi di azoto basate sulla creazione di diverse zone o stadi, in cui far avvenire la combustione, ottenute controllando l'iniezione dell'aria (Air Staging). Nel caso del reburning invece si va ad ottenere una fiamma primaria stabile in corrispondenza dei bruciatori, una seconda zona riducente in cui viene iniettato del combustibile ed infine una zona ossidante in cui viene fornita aria secondaria. La figura sottostante riassume lo schema adottato dal reburning.

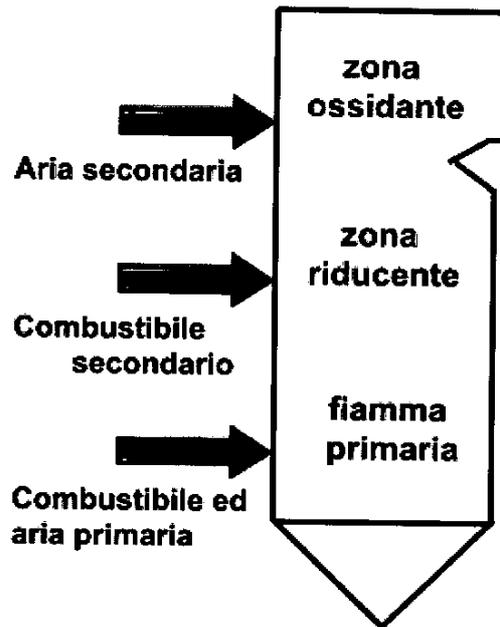


Figura 9: Schema di funzionamento del Reburning

Questo processo non è applicabile alla caldaia C di Livorno.

5.5 Gasmixing freddo

Sfrutta il ventilatore forzato per aspirare insieme all'aria comburente una portata di gas combusti "freddi", in modo da non gravare eccessivamente sulla prestazione e sul buon funzionamento del ventilatore. Il gas mixing freddo richiede l'installazione di un condotto tra i fumi uscita Ljungstrom - aspirazione ventilatore forzato e di una serranda motorizzata che può essere regolata automaticamente in funzione del carico della caldaia o della misura di NO_x in uscita caldaia. A causa di un maggior carico sul ventilatore, potrebbe essere necessario ridurre il carico massimo esercibile (di circa il 20%) ricircolando il 10% di fumi. Il valore atteso di abbattimento dei NO_x si attesta intorno al 20%.

5.6 Gasmixing caldo

Nel caso in cui il ventilatore forzato esistente non abbia margini operativi per aspirare una maggior portata volumetrica rispetto a quella di aria a pieno carico e nel caso in cui non si voglia limitare

eccessivamente il carico massimo esercibile, è possibile ridurre il carico di lavoro sul ventilatore forzato installando un ventilatore ricircolo che si occupi della perdita di carico tra fumi uscita ECO e airfoil (per inserire i fumi riciccolati caldi nel flusso di aria già preriscaldata dal Ljungstrom, viene utilizzato l'airfoil per misura portata aria, opportunamente forato e collegato alla mandata del ventilatore ricircolo fumi). Le prestazioni in termini di riduzione NO_x ottenibile sono le stesse del gasmixing freddo, ma è più probabile che non occorranza interventi di upgrade del forzato e che si possa raggiungere il pieno carico anche con gasmixing in servizio.

6 Trattamento dei fumi per l'abbattimento di NO_x ed SO_x

6.1 Riduzione selettiva non catalitica

La riduzione selettiva non catalitica richiede l'immissione di composti riducenti a base di azoto nel gas esausto in modo da ridurre NO in N₂.

La reazione è ottimale nella finestra di temperatura tra 800 e 1000° C, con un tempo di permanenza sufficiente affinché gli agenti iniettati reagiscano con NO.

Il composto azotato riducente più comunemente impiegato è una soluzione acquosa al 25% di ammoniaca (NH₃).

Le reazioni chimiche relative ad NH₃ sono raccolte nella figura sottostante.

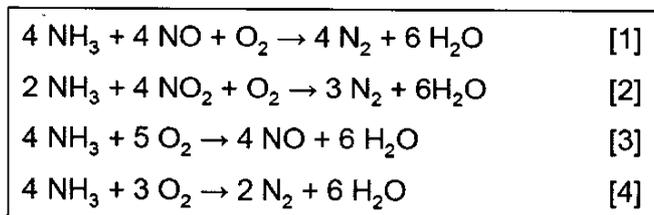


Figura 10: Reazioni relative ad NH₃

Altri possibili agenti di riduzione utilizzabili su scala industriale sono ammoniaca non diluita, soluzioni contenenti urea, nitrolime o cianamide e altre sostanze analoghe.

Il rendimento della riduzione degli NO_x aumenta con il rapporto molare NH₃/NO₂. Tuttavia, la percentuale di riduzione degli ossidi di azoto non può essere semplicemente aumentata a piacere, in quanto un più elevato dosaggio potrebbe causare il fenomeno della "fuga" di NH₃ ovvero l'emissione in atmosfera di tale composto.

6.2 Riduzione Catalitica Selettiva (SCR)

Il processo catalitico selettivo (SCR) realizza la riduzione ad N molecolare degli NOx secondo le reazioni descritte in figura 10, ma a temperature significativamente più basse di quelle caratteristiche della riduzione termica, grazie all'azione del catalizzatore che riduce l'energia di attivazione richiesta

6.3 Sistemi FGD (Flue Gas Desulfurization)

Sebbene esista un'ampia varietà di sistemi FGD (Flue Gas Desulfurization) per la rimozione degli ossidi di zolfo dai gas combust, soltanto un numero relativamente limitato di essi è riuscito ad affermarsi commercialmente nel campo dei grandi impianti per la generazione di potenza.

E' possibile evidenziare alcuni aspetti che accomunano la maggior parte di questi processi, soprattutto in relazione ai principi chimici che vi sono alla base. Si tratta infatti di processi che si fondano sulla natura acida dell'SO₂, la cui reazione con opportune sostanze alcaline, consente la sua eliminazione dai fumi di scarico.

I composti dei metalli alcalini maggiormente impiegati per tale scopo, data la loro abbondanza in natura e il costo relativamente modesto, sono:

- carbonato di calcio (calcare, CaCO₃);
- ossido di calcio (CaO);
- idrossido di calcio (Ca(OH)₂).

Altre sostanze frequentemente adottate sono:

- carbonato di sodio (Na₂CO₃);
- ossido di magnesio (MgO);
- ammoniaca (NH₃).

I composti alcalini, reagendo con il biossido di zolfo, producono una miscela di sali solfiti e solfati diversa a seconda della sostanza utilizzata; la percentuale di solfiti che si ossida in solfati è molto variabile e dipende dalle caratteristiche del processo.

Queste reazioni possono avere luogo o sulla superficie di contatto con i solidi alcalini (in questo caso il processo viene denominato "dry" o "semi-dry") o in soluzione acquosa ("wet process").

Nel primo caso il contatto tra l'assorbente e i gas combustibili è realizzato iniettando i solidi alcalini all'interno della corrente gassosa oppure facendo fluire quest'ultima attraverso un letto fisso; in entrambi i casi l'SO₂ reagisce con i composti solidi producendo i corrispondenti solfiti e solfati. Affinché le reazioni abbiano luogo e il processo risulti efficace è dunque necessario che le sostanze utilizzate abbiano un elevato grado di porosità e che vengano finemente polverizzate. Nei sistemi "semi-dry", allo scopo di facilitare il processo, nel flusso di gas combustibili viene iniettata acqua così da formare sulle particelle solide un film liquido in cui l'SO₂ diffonde.

Negli FGD che sfruttano il processo a umido, i composti alcalini, presenti in soluzione acquosa o più comunemente in uno slurry (ovvero una miscela "fangosa" di acqua e composti alcalini), vengono spruzzati sui fumi di scarico all'interno di una torre di lavaggio.

L'SO₂ presente nella corrente gassosa forma una soluzione acida molto diluita che, reagendo con i composti alcalini, viene neutralizzata; i sali solfiti e solfati così prodotti precipitano sul fondo della soluzione e possono dunque essere estratti. In relazione alla diversa solubilità dei sali che si formano, risulterà differente la percentuale dei solfiti e solfati che si depositano sul fondo e quanti rimangono invece in soluzione. Ad esempio il solfato di calcio è relativamente insolubile e dunque precipiterà molto velocemente sul fondo; al contrario i solfati di sodio e ammoniaca sono molto più solubili.

	Number of Systems Under		
	Operational	Construction	Planned
Limestone Scrubbing (Nonregenerative)	52	14	11
Lime Scrubbing (Nonregenerative)	35	5	2
Dry Lime	5	7	4
Dry Sodium Carbonate	1	—	—
Sodium Carbonate Scrubbing (Nonregenerative)	6	—	—
Sodium Sulfite Scrubbing (Wellman-Lord, Regenerative)	7	—	—
Magnesia Scrubbing (Regenerative)	3	—	—
Sodium Carbonate (ACP, Regenerative)	1	—	—
Sodium Carbonate (Double Alkali, Nonregenerative)	4	1	1
Total Number of Plants	114	27	18

Figura 11: Unità FGD installate su impianti di potenza negli Stati Uniti, giugno 1983

In riferimento a queste tre categorie di processi per la rimozione degli ossidi di zolfo, alcuni dei più importanti sistemi FGD attualmente presenti sul mercato sono:

Processi a umido:

- lime/limestone gypsum (calce-gesso)
- sea-water washing (SSW)
- ammonia scrubbing
- Wellman-Lord (regenerative sodium sulphite scrubbing)

Processi a semi-secco:

- circulating fluidised bed (CFB)
- spray dry
- duct spray dry

Processi a secco:

- furnace sorbent injection
- sodium bicarbonate injection

Tra tutti i processi ora elencati, quello che si è maggiormente affermato commercialmente, come evidenziato dalle figure 11 e 12, è il sistema calce-gesso (lime/limestone process) per motivi che individueremo in seguito; esso sarà dunque il processo che in questa sede analizzeremo in modo più approfondito. Questa scelta permetterà comunque di evidenziare alcune problematiche che risultano rilevanti in gran parte dei sistemi FGD. Si osserva che alcuni dei processi ora citati (sea-water washing e ammonia scrubbing) non compaiono nella figura 11; si tratta infatti di processi che hanno ottenuto una sensibile diffusione solo recentemente.

Technology	United States	Abroad	World Total
Wet	178	356	534
Dry	49	74	123
Other	8	13	21
Total FGD	235	443	678

Figura 12: Numero di unità FGD in servizio nel 1998

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti					22/29	
ANSALDO CALDAIE s.p.a.	Auth Rogora M.	Auth Giani T.	Check	Check Mainini G.	Appr Ferrazzi P.	10.08.11

6.4 Considerazioni in merito all'adozione di sistemi SCR, SNCR o FGD sulla caldaia C di Livorno

I limiti descritti al capitolo 3 sarebbero quindi raggiungibili solo con l'installazione di sistemi di abbattimento/trattamento fumi per la SO₂.

Per quanto riguarda gli NO_x, alternativamente alle azione sul sistema di combustione, l'obiettivo potrebbe essere raggiunto mediante l'adozione di tecniche SCR o SNCR.

Tali soluzioni, come accolto dal rappresentante della commissione IPPC nella Conferenza di Servizi del 9 Giugno 2010 in merito alle osservazioni del Gestore, risulterebbero impossibili da applicare sull'impianto EniPower di Livorno, non essendoci fisicamente lo spazio per tale installazione. Nella disponibilità di Enipower per i propri impianti ha infatti una estensione molto limitata e la zona è fortemente congestionata. Inoltre, quest'area è difficilmente espandibile per via della presenza degli impianti contigui della Raffineria e delle strade limitrofe periferiche a servizio della mobilità interna di raffineria.

Inoltre non è opportuna una delocalizzazione degli impianti di trattamento dei fumi per questioni funzionali (le reazioni di fissaggio degli inquinanti possono avvenire solo al di sopra di certi limiti di temperatura) e di efficienza (i fumi nel tragitto dovrebbero essere movimentati, riscaldati, trattati, per poi essere trasportati indietro al camino ed eventualmente nuovamente riscaldati con un notevole dispendio di energia).

Per tali ragioni, per quanto riguarda le emissioni di SO₂, la migliore scelta di contenimento delle emissioni per caldaie alimentate ad olio combustibile, come individuata anche nei documenti BREF e LGMTD, è l'adozione di olio combustibile a basso tenore di zolfo (scelta già attuata nello Stabilimento) e la possibilità di fuel-switch, ovvero di incremento della quantità di gas bruciato nelle caldaie a discapito dell'uso di olio combustibile. A tal proposito, dato che allo stato attuale il sistema non è in grado di produrre a solo gas una quantità di vapore superiore alle 55 t/h di vapore, è in fase di realizzazione una nuova condotta di gas naturale avente lo scopo appunto di esercire la caldaia al proprio massimo carico anche con solo gas.

In ogni caso, la limitazione in quello che è stato definito "Periodo 2" (cfr capitolo 3) di eliminare le emissioni degli ossidi di zolfo (SO_x) a partire dal 31° mese, imporrà la necessità di conduzione a solo combustibile gassoso.

La combustione del solo gas comporterà benefici non solo dal punto di vista degli ossidi di zolfo ma renderà trascurabile le emissioni di polveri.

Per quanto concerne le emissioni di ossidi di azoto, l'obiettivo definito nelle BREF potrà essere raggiunto mediante le tecniche di combustione che saranno definite nel capitolo seguente.

7 Interventi da attuare

7.1 Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 1

Riprendendo la tabella relativa ai valori emissivi stabilito dal Decreto AIA DVA-DEC-2011-0000018 ENIPOWER-COLLESALVETTI,

Camino	Inquinante	PERIODO 0	PERIODO 1
		VLE (primi 6 mesi dal rilascio AIA)	VLE (dal 7° al 30° mese)
N°6 Caldaia C	SO ₂ (mg / Nm ³) @3%O ₂	1700	25
	NO _x (mg / Nm ³) @3%O ₂	650	300
	CO (mg / Nm ³) @3%O ₂	100	100
	Polveri (mg/Nm ³) @3%O ₂	50	50

si evince che dal 7° mese è richiesta la riduzione degli NO_x a valori inferiori a 300 mg / Nm³@3%O₂ con gas. Nel caso di utilizzo di olio combustibile, lo stesso limite deve essere aumentato del valore previsto dal Dlg. 152/06, ovvero in caso di utilizzo simultaneo di entrambe le tipologie di combustibile (olio combustibile e gas naturale o fuel gas), i valori limite sono pari alla somma dei limiti di entrambe le tipologie ponderati con la frazione della potenza termica fornita da ciascuno di essi.

7.1.1 Atomizzatori a premiscelazione interna di tipo V-jet

Allo scopo di ridurre i valori emissivi in aria, nel marzo 2009 sono stati installati nuovi bruciatori olio a premiscelazione interna che hanno permesso una drastica riduzione del contenuti di NO_x.

I nuovi atomizzatori progettati per la caldaia C sono di tipo V-jet a premiscelazione interna e sono studiati appositamente per produrre basse concentrazioni di NO_x. L'olio ed il vapore fluiscono in una camera interna dove avviene la miscelazione. La miscela così ottenuta fluisce nella camera di combustione attraverso 3 cave con un angolo dello spray simile a quello dei tradizionali atomizzatori Y-jet.

Gli atomizzatori V-jet necessitano di un consumo di vapore pari a circa il 10-15% della portata di olio. La portata di vapore di atomizzazione è necessaria per ottenere una migliore granulometria che permette il contenimento della fumosità.

7.1.2 BOOS (Burner Out Of Service)

Questa tecnica è stata utilizzata nelle prove di combustione effettuate, garantendo un consistente abbattimento medio degli ossidi di azoto. In pratica vengono messi fuori servizio uno o più bruciatori della fila superiore (vedi figura 2, bruciatori 1,3,5) mantenendo i registri dell'aria comburente aperti. In questo modo si ottiene una combustione sotto stechiometrica sui bruciatori accesi ed una zona di completamento della combustione sulla fila sovrastante. Il risultato è un processo di combustione dilazionato in grado di ridurre le temperature contenendo la formazione degli ossidi di azoto.

7.2 Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 2

Riprendendo la tabella relativa ai valori emessivi stabilito dal Decreto AIA DVA-DEC-2011-0000018 ENIPOWER-COLLESALVETTI,

Camino	Inquinante	PERIODO 1	PERIODO 2
		VLE (dal 7° al 30° mese)	VLE (dal 31° al 66° mese)
N°6 Caldaia C	SO ₂ (mg / Nm ³) @3%O ₂	25	
	NO _x (mg / Nm ³) @3%O ₂	300	150
	CO (mg / Nm ³) @3%O ₂	100	100
	Polveri (mg/Nm ³) @3%O ₂	50	

Si evince che dal 31° mese è richiesta la riduzione degli NO_x a valori inferiori a 150 mg / Nm³ @3%O₂ e l'eliminazione delle emissioni di SO₂.

Come già sottolineato in precedenza, l'eliminazione di emissioni di SO₂ costringerà Enipower ad abbandonare l'utilizzo dell'olio combustibile.

Al fine di ottemperare agli obblighi di legge del periodo 2 relativamente agli NO_x saranno da eseguirsi gli interventi descritti nei seguenti paragrafi.

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti				25/29
ANSALDO CALDAIE s.p.a.	Auth <i>Rogora M.</i>	Auth <i>Giani T.</i>	Check	Check <i>Mainini G.</i>
				Appr <i>Ferrazzi P.</i>
				10.08.11

7.2.1 Rotazione delle lance gas

La conversione dell'esercizio della caldaia a solo gas naturale dovrà passare attraverso il ripristino del 100% del sistema di combustione a gas. Saranno sostituite le lance gas esistenti con lance ruotabili dall'esterno e differenti tipi di ugelli (terminali gas) di più moderna concezione. Il sistema dovrebbe prevedere sei lance gas come in origine. Il ripristino delle sei lance gas su tutti i bruciatori della fila inferiore e il revamping della linea di adduzione gas alle caldaie, consentirà di ripartire in maniera più efficiente il combustibile sulla fila bassa di bruciatori, permettendo la conduzione della caldaia in modalità BOOS anche in conduzione solo metano.

La rotazione delle lance ed i nuovi ugelli consentiranno uno "staging" del combustibile alternando zone a miscela ricca con altre a miscela povera di combustibile e quindi un rallentamento del processo di formazione degli ossidi di azoto.

A seguito di tali modifiche saranno eseguiti dei test di messa a punto della combustione e saranno valutati gli impatti relativi all'abbattimento del livello emissivo di NOx. Qualora gli interventi eseguiti non risultassero adeguati a soddisfare le prescrizioni, verrà implementata la soluzione di "Gas mixing freddo" di seguito descritta.

7.2.2 Gas mixing freddo

Per raggiungere gli obiettivi di emissioni previsti dal Periodo 2 dell'AIA, si propone l'installazione di un sistema per il ricircolo dei gas di scarico in camera di combustione diluendo l'aria comburente ai bruciatori.

Questo sistema richiede margini sufficienti sul ventilatore forzato (FDF Forced Draft Fan); i test già effettuati da AC sulla caldaia e le informazioni rese disponibili dalla centrale hanno però evidenziato che, al massimo carico raggiungibile, le serrande sul ventilatore sono spalancate al 100% e non ci sono margini residui soprattutto a causa degli alti trafiletti del Ljungstrom.

A tal proposito si renderà necessario, in concomitanza con gli interventi sopra descritti, procedere all'appostamento delle tenute del ricircolo aria, controllando anche lo stato dei cestelli.

Sarà opportuna anche un'ispezione accurata del ventilatore ed in particolare del silenziatore, del filtro di aspirazione, della girante con relative tenute e delle serrande di aspirazione.

Tenuto conto di quanto appena descritto, sarà presumibilmente necessaria la realizzazione di un "doppio" sistema: ovvero l'installazione di un gas mixing "aspirato" in grado di funzionare fino al carico di circa 90 t/h di vapore e di un gas mixing da realizzarsi con un ventilatore di ricircolo per raggiungere il carico massimo di vapore.

7.3 Interventi per adeguamento a prescrizioni PERIODO 3

Riprendendo la tabella relativa ai valori emessivi stabilito dal Decreto AIA DVA-DEC-2011-0000018 ENIPOWER-COLLESALVETTI,

Camino	Inquinante	PERIODO 2	PERIODO 3
		VLE (dal 31° al 66° mese)	VLE (dal 67° mese)
N°6 Caldaia C	SO ₂ (mg / Nm3) @3%O ₂		
	NO _x (mg / Nm3) @3%O ₂	150	100
	CO (mg / Nm3) @3%O ₂	100	100
	Polveri (mg/Nm3) @3%O ₂		

si evince che dal 66° mese è richiesta la riduzione degli NO_x a valori inferiori a 100 mg / Nm3 @3%O₂.

Nei paragrafi seguenti sono descritti gli interventi reputati necessari per raggiungere gli obiettivi di emissioni previsti dal Periodo 3 dell'AIA.

7.3.1 Iniezione di acqua mediante lancia centrale

Il sistema di combustione dell'olio (lancia olio centrale sul bruciatore) verrà convertito per l'iniezione di acqua/vapore o gas al fine di abbassare le temperature e contenere le emissioni di NO_x. Verrà fornita una lancia acqua-vapore completa di impulsore e nuovi atomizzatori.

In aggiunta verrà eseguito l'intervento di seguito descritto:

7.3.2 By-pass Riscaldatore Aria

Si propone l'installazione di un condotto di by-pass aria comburente al fine di evitarne l'attraversamento del ricircolo aria e quindi ottenere una temperatura aria più bassa in zona

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti					27/29
ANSALDO CALDAIE s.p.a.	Auth <i>Rogora M.</i>	Auth <i>Giani T.</i>	Check	Check <i>Mainini G.</i>	Appr <i>Ferrazzi P.</i> 10.08.11

bruciatori, con conseguente riduzione dei NO_x. Tale condotto sarà equipaggiato con una serranda servo-comandata al fine di regolare la temperatura aria comburente ai bruciatori.

L'ottenimento del limite finale di NO_x inferiore a 100 mg/Nm₃@3%O₂ con combustione di gas naturale rappresenta un valore molto restrittivo: sarà pertanto necessario beneficiare della riduzione di ossidi di azoto derivante dall'utilizzo di una o più soluzioni tra quelle proposte. Ogni fase sarà pertanto da intendere come somma dei benefici derivanti dalle precedenti.

In particolare si segnala che, le soluzioni proposte per ottemperare alle prescrizioni imposte nel Periodo 3 per raggiungere i 100 mg/Nm₃ di NO_x, potranno impattare negativamente sul rendimento globale della caldaia, e che quindi potrebbero comportare una più approfondita analisi di costi e benefici rispetto alla dismissione dell'attuale caldaia C e sostituzione con una nuova caldaia.

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti						28/29
ANSALDO CALDAIE s.p.a.	Auth Rogora M.	Auth Giani T.	Check	Check Mainini G.	Appr Ferrazzi P.	10.08.11

8 Programma di attuazione progetto di adeguamento

Nell'Allegato 1 di seguito è illustrato il programma di attuazione del progetto di adeguamento.

9 ALLEGATI

Allegato 1: Programma di attuazione progetto di adeguamento

Livorno Caldaia C: Relazione tecnica per la riduzione delle emissioni inquinanti						29/29
ANSALDO CALDAIE s.p.a.	Auth Rogora M.	Auth Giani T.	Check	Check Mainini G.	Appr Ferrazzi P.	10.08.11

ALLEGATO 1

Programma di attuazione progetto di adeguamento

ENIPOWER LIVORNO - CALDAIA C
Programma adeguamento prescrizioni AIA

ID	Nome attività	Durata	Inizio
1	7.2 Adeguamento a Periodo 2 (NOx < 150 mg/Nmc)		
2	7.2.1 Nuovo lancio gas	199 g	gio 01/09/11
3	Ispezione	66 g	gio 07/09/11
4	Fornitura nuovo lancio gas	66 g	ven 02/10/11
5	Montaggio	78 g	lan 02/04/12
6	Tuning combustione e prove DOGS	29 g	lan 07/05/12
7	Caldaia non disponibile	23 g	lan 02/04/12
8			
9	7.2.2 Gas mixing freddo	408 g	mar 04/01/12
10	Ispezione	110 g	mar 04/01/12
11	Fornitura apparecchiature per gas mixing	187 g	mar 02/09/12
12	Montaggio e test del Livingston a ventolone afd	65 g	gio 21/02/13
13	Prove con tuning combustione	45 g	ven 24/05/13
14	Caldaia non disponibile	21 g	mar 24/04/13
15			
16	7.3 Adeguamento a Periodo 3 (NOx < 100 mg/Nmc)		
17	7.3.1 7.3.2 Iniezione acqua e Bypass riscaldamento afd	319 g	gio 14/02/15
18	Ispezione	110 g	gio 14/02/15
19	Fornitura sistema iniezione acqua	60 g	gio 02/02/15
20	Fornitura bypass Livingston	192 g	gio 02/02/15
21	Montaggio	65 g	lan 07/02/16
22	Prove con tuning combustione	44 g	mar 25/05/16
23	Caldaia non disponibile	22 g	gio 02/02/16

PERIODO 3
(NOx < 100 mg/Nmc)

PERIODO 2
(NOx < 150 mg/Nmc)

PERIODO 1
(NOx < 300 mg/Nmc)

Progetto: ENIPOWER LU - CLD C
 Data: 28/07/11

Alpha Divisione
 Avanzamento Cariche
 Rapporto Rapporto progetto
 Arbitra esame Cariche esente
 Scadenza

Pagina 1