



Thermal Generation Italy
Italy Coal
UB Brindisi

Località Cerano - 72020 Tuturano BR
F +39 080 5249704

enelproduzione@pec.enel.it

PRO/TGI/COAL/UB-BR/EAS/AMB

Spett.le
MINISTERO AMBIENTE E TUTELA DEL
TERRITORIO E DEL MARE
Direzione Generale Valutazioni
Ambientali - Divisione IV –
Rischio Rilevante e AIA
Via Cristoforo Colombo 44
00147 ROMA
aia@pec.minambiente.it

Spett.le
ISPRA - Servizio per i rischi e la sostenibilità
ambientale delle tecnologie, delle sostanze
chimiche, dei cicli produttivi e dei servizi
idrici e per le Attività Ispettive
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 ROMA
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

Oggetto: Decreto MATTM n. DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017 - Riesame dell'Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Centrale termoelettrica della società ENEL PRODUZIONE S.p.A. di Brindisi. - Prescrizione n. 11 -

In ottemperanza a quanto richiesto nella prescrizione n. 11 del PIC *“Inoltre il Gestore deve produrre, entro 6 mesi, uno studio per l'identificazione della tecnologia più efficace, applicabile all'impianto di Brindisi, per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera”*, si provvede alla trasmissione di una nota tecnica che descrive lo studio effettuato.

Distinti saluti

1/2






Concetto Sergio Tosto
Il Responsabile

Il presente documento è sottoscritto con firma digitale ai sensi dell'art. 21 del d.lgs. 82/2005. La riproduzione dello stesso su supporto analogico è effettuata da Enel Italia srl e costituisce una copia integra e fedele dell'originale informatico, disponibile a richiesta presso l'Unità emittente.


	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<p style="text-align: center;"><u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u></p> <p>Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera</p> <p style="text-align: center;"><i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i></p>	

Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<p style="text-align: center;"><u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u></p> <p>Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera</p> <p style="text-align: center;"><i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i></p>	

Indice/Index

1.	OGGETTO	3
2.	CONTESTO NORMATIVO.....	3
2.1.	Qualità della misura.....	5
3.	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO ESISTENTE	5
4.	PROCESSO FORMAZIONE E ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI DI MERCURIO	6
4.1.	Processo di formazione del mercurio	6
4.2.	Contenimento delle emissioni di mercurio	7
4.3.	Tecnologie specifiche per la rimozione selettiva del mercurio.....	8
4.3.1.	Addizione alogeni	8
4.3.2.	Catalizzatore specifico ad alta temperatura.....	9
4.3.3.	Addizione carboni attivi o sorbenti.....	11
5.	PROCESSO FORMAZIONE E ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI DI HCL/HF..	11
5.1.	Processo di formazione del HCl/HF.....	11
5.2.	Abbattimento delle emissioni di HCl/HF	12
6.	CONCLUSIONI	13

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<p style="text-align: center;"><u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u></p> <p>Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera</p> <p style="text-align: center;"><i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i></p>	

1. OGGETTO

La presente relazione tecnica è redatta per dare riscontro alla prescrizione n.11 del PIC allegato al Decreto di riesame dell'AIA n. DEC-MIN-0000174 del 3 luglio 2017 che richiede uno studio per l'identificazione della tecnologia più efficace applicabile all'impianto di Brindisi Sud per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera.

2. CONTESTO NORMATIVO

Il Decreto di riesame AIA n. DEC-MIN-0000174 del 03/07/17 prevede i seguenti valori limite per le emissioni ai camini principali:

- per il parametro HCl: 7 mg/Nm³ (valore medio annuale calcolato sulla base di 4 misure annuali per ciascun gruppo);
- per il parametro HF: 4 mg/Nm³ (valore medio annuale calcolato sulla base di 4 misure annuali per ciascun gruppo);
- per il parametro Hg: 0,004 mg/Nm³ (soggetto a verifica trimestrale con campionamento manuale ed analisi di laboratorio nelle more dell'installazione di un sistema di campionamento di lungo periodo).

I dati registrati in passato, su più lungo periodo, dimostrano valori delle concentrazioni di HCl/HF analizzate nei fumi comunque molto basse ma con oscillazioni anche prossime al valore limite previsto dall'AIA vigente, rispettivamente pari a 7 e 4 mg/Nm³.

L'attuale contesto normativo europeo relativo alle emissioni industriali è disciplinato dalla Direttiva 2010/75/CE (IED) che stabilisce norme riguardanti la prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento proveniente da attività industriali e non prevede alcun valore limite per i parametri HCl e HF relativamente agli impianti alimentati a carbone.

Nelle conclusioni sulle migliori tecniche disponibili (BAT), a norma della direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, per i grandi impianti di combustione, nel seguito *BAT conclusion* 2017 sono indicati i livelli di emissione di HCl e HF associati alle BAT (BAT AELs). Per gli impianti a carbone >100MW dotati di impianto di desolfurazione ad umido con scambiatore di calore in coda del tipo Gas-Gas-Heater (GGH), come nel caso della centrale di Brindisi, viene indicato il valore di 7 mg/Nm³ come limite superiore dell'intervallo dei livelli emissivi di HCl associati alle BAT. Per tale tipologia di impianti, il gruppo tecnico responsabile della redazione delle *BAT conclusion* 2017 ha volutamente esplicitato la difficoltà a mantenere i livelli emissivi nella parte inferiore del range BAT AELs (vedi tabella 5 di *BAT conclusion* 2017 riportata di seguito).


	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

Tabella 5

Livelli di emissioni associati alla BAT (BAT-AEL) per le emissioni in atmosfera di HCl e HF risultanti dalla combustione di carbone e/o lignite

Inquinante	Potenza termica nominale totale dell'impianto di combustione (MW _a)	BAT-AEL (mg/Nm ³)	
		Media annua o media dei campioni su un anno	
		Impianto nuovo	Impianto esistente (*)
HCl	< 100	1-6	2-10 (*)
	≥ 100	1-3	1-5 (*) (*)
HF	< 100	< 1-3	< 1-6 (*)
	≥ 100	< 1-2	< 1-3 (*)

(*) I valori più bassi di questi intervalli del BAT-AEL possono essere difficili da ottenere nel caso di impianti dotati di FGD a umido e di uno scambiatore di calore gas/gas a valle.

(*) Il limite superiore dell'intervallo del BAT-AEL è 20 mg/Nm³ nei seguenti casi: impianti che bruciano combustibili il cui tenore di cloro è 1 000 mg/kg (peso secco) o superiore, impianti in funzione < 1 500 ore/anno, caldaie FBC. Per gli impianti in funzione < 500 ore/anno questi livelli sono indicativi.

(*) Nel caso degli impianti dotati di un sistema di FGD a umido con uno scambiatore di calore gas/gas a valle, il limite superiore dell'intervallo del BAT-AEL è 7 mg/Nm³.

(*) Il limite superiore dell'intervallo del BAT-AEL è 7 mg/Nm³ nei seguenti casi: impianti dotati di un sistema FGD a umido con uno scambiatore di calore gas/gas a valle; impianti in funzione < 1 500 ore/anno, caldaie FBC. Per gli impianti in funzione < 500 ore/anno questi livelli sono indicativi.

Nel BAT conclusion 2017, l'impianto di desolfurazione ad umido del tipo calcare-gesso wet FGD, dotato di colonna di prelavaggio 'pre-scrubber' e reattore 'main-scrubber'/assorbitore successivo, è comunque considerato la tecnica principale e maggiormente efficace per l'abbattimento dei gas acidi HF e HCl nelle emissioni (vedi paragrafi 8.4. "Tecniche per ridurre le emissioni di SOX, HCl e/o HF in atmosfera", 2.1.4. "Emissioni in atmosfera di SOX, HCl e HF" - BAT 21).

Con tale configurazione di impianto l'abbattimento degli ossidi di zolfo, rimossi come gesso nella soluzione acquosa estratta (slurry) è accompagnato dal passaggio in soluzione anche dei composti acidi del Cl e F con tassi di rimozione stimati tra 98-99 %.

Gli scambiatori di calore GGH sono funzionali all'aumento della temperature dei fumi in uscita dal desolfatore verso il camino, per evitare fenomeni di corrosione acida e aumentare la dispersione del pennacchio in atmosfera. La riduzione della temperatura dei fumi in ingresso all'impianto di desolfurazione ha inoltre effetto positivo sulla reazione esotermica di ossidazione degli ossidi di zolfo.

Nel caso di scambiatori di calore tipo GGH rotativi (configurazione della centrale di Brindisi) sono considerati possibili trafilamenti tra flusso dei fumi in ingresso, non depurati, e flusso in uscita dall'impianto di desolfurazione con lieve aumento delle concentrazioni degli inquinanti nei fumi in uscita verso il camino.

Il documento BAT conclusion 2017 dedica, le sezioni 2.1.6. "Emissioni in atmosfera di mercurio" e 8.5. "Tecniche di riduzione delle emissioni in atmosfera di polveri, metalli compreso il mercurio, e/o PCDD/F", alla descrizione e applicabilità delle tecniche finalizzate alla riduzione delle emissioni in atmosfera di mercurio risultanti dalla combustione di carbone e/o lignite (BAT 23). I livelli emissivi BAT AELs associati sono riportati di seguito (tabella 7 di BAT conclusion 2017).


	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

Table 7

BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for mercury emissions to air from the combustion of coal and lignite

Combustion plant total rated thermal input (MW _{th})	BAT-AELs (µg/Nm ³)			
	Yearly average or average of samples obtained during one year			
	New plant		Existing plant (*)	
	coal	lignite	coal	lignite
< 300	< 1-3	< 1-5	< 1-9	< 1-10
≥ 300	< 1-2	< 1-4	< 1-4	< 1-7

(*) The lower end of the BAT-AEL range can be achieved with specific mercury abatement techniques.

2.1. Qualità della misura

Un aspetto importante è il monitoraggio dei livelli emissivi di cui è prevista ottemperanza (vedi JRC Reference Report on Monitoring of emissions to air and water from IED installations – revised final draft 05/06/2017).

Il metodo di riferimento per la misura di HCl è rappresentato dallo standard EN 1911:2010 che richiede al valore limite da controllare una incertezza associata pari al 30%. Da questo punto di vista vale la pena segnalare che già alle concentrazioni limite previste dal precedente Parere Istruttorio Conclusivo della centrale, (10 mg/Nm³), i valori di incertezza correlati (70% circa) sono largamente superiori ai suddetti livelli richiesti, inoltre a concentrazioni inferiori l'incertezza aumenta più che linearmente determinando perciò un valore misurato scarsamente rappresentativo.

Analogamente per la misura di HF il metodo di riferimento è ISO 15713:2016 che, dai dati ufficialmente riferiti, consente livelli di incertezza inferiori al 20% solo a valori di concentrazione molto elevati (150mg/Nm³).¹

La norma EN 13211:2003 specifica un metodo manuale di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa del mercurio in effluenti gassosi o camini. Essa è stata validata per la determinazione della concentrazione in massa di mercurio totale da effluenti gassosi per l'intervallo di concentrazione del mercurio totale da 0,001 mg/m³ a 0,5 mg/m³.

3. DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO ESISTENTE

La centrale termoelettrica di Brindisi è costituita da 4 caldaie a carbone da 660 MWe ognuna, per una potenza lorda installata di 2.640 MWe.

Ciascuna caldaia è dotata di 4 file di bruciatori sia sulla parte frontale che su quella posteriore: 3 file sono composte da 8 bruciatori e una fila da 4 bruciatori. Ciascun mulino alimenta 8 bruciatori.

Ogni caldaia è, quindi, equipaggiata con 7 mulini che hanno lo scopo di polverizzare il carbone, grazie alla presenza di ruote macinanti, per assicurare una combustione rapida e completa.

¹http://cewep.eu/information/publicationsandstudies/statements/otherpublications/1387.INERIS_report_on_accuracy_of_air_emissions_measurement.html

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

Il carbone viene essiccato e riscaldato nel mulino stesso con un flusso di aria calda che successivamente asporta il polverino prodotto e lo trasporta tramite tubazione a ciascun bruciatore.

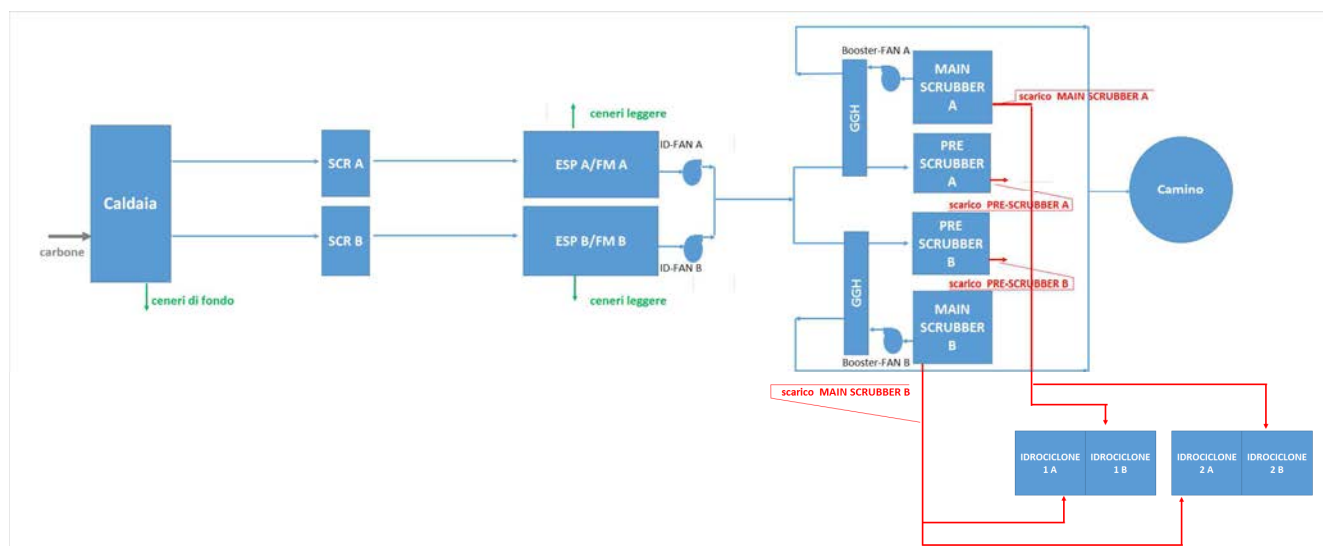
I 56 bruciatori sono di tipologia LOW NOx.

Per quanto riguarda i sistemi di abbattimento degli inquinanti, le linee fumi sono equipaggiate con denitrificatori catalitici (SCR) in posizione high dust quindi inseriti a valle dell'economizzatore e prima dei Ljungstroem. A valle del DeNOx i fumi attraversano lo scambiatore rigenerativo (Ljungstroem), dove sono raffreddati a spese dell'aria comburente, per poi giungere ai depolverizzatori (filtri a manica/filtri elettrostatici) per l'abbattimento del particolato solido.

I fumi, una volta depolverati, attraversano uno scambiatore rotativo (GGH) per raffreddarsi prima di entrare nell'impianto di desolfurazione a umido di tecnologia calcare/gesso (wet FGD).

I fumi, usciti dal wet FGD, si riscaldano passando nel GGH e vengono dispersi in atmosfera mediante il camino.

L'impianto wet FGD della Centrale di Brindisi è composto da due semisezioni che trattano, ognuna, il 50% dei fumi prodotti da ciascuna caldaia. Ogni semisezione è composta da due colonne: il prescrubber e il main scrubber/assorbitore.




4. PROCESSO FORMAZIONE E ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI DI MERCURIO

4.1. Processo di formazione del mercurio

Il mercurio contenuto nel carbone viene liberato nei fumi durante la combustione come mercurio elementare gassoso (Hg^0). Successivamente, mediante il raffreddamento dei fumi e l'interazione del mercurio elementare con altri composti dei fumi (come il cloro e gli incombusti) la forma elementare viene in parte ossidata per formare il mercurio ionico (Hg^{2+}) e in parte si crea un mercurio legato al particolato (Hg_p). In questo modo i fumi di combustione da carbone contengono percentuali differenti delle tre specie: Hg^0 , Hg^{2+} e Hg_p . La specifica concentrazione delle diverse specie di mercurio ha una profonda influenza sull'efficienza di cattura del mercurio da parte dei sistemi di controllo delle emissioni convenzionali (NO_x , particolato PM e SO_2).

I sistemi di contenimento delle emissioni dei macroinquinanti installati nella centrale di Brindisi Sud permettono la cattura del mercurio nelle sue diverse specie in un intervallo di efficienza anche oltre il 90% grazie allo specifico layout e condizioni operative. In particolare, la minimizzazione delle emissioni di mercurio avviene anche per effetto sinergico dei singoli sistemi di rimozione, permettendo un efficace controllo e riduzione delle emissioni di mercurio totale al camino.

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

Per impianti diversi da quello di Brindisi, che non hanno una catena di trattamento fumi completa composta da DeNOx², DeDust³ e DeSOx⁴, per i quali quindi non è possibile avere un adeguato contenimento delle emissioni di mercurio per effetto sinergico, è possibile adottare specifici sistemi di controllo per la rimozione selettiva del mercurio.

Di seguito si analizzeranno maggiormente in dettaglio entrambe le situazioni e cioè la rimozione del mercurio mediante sinergia dei sistemi di rimozione e le singole soluzioni di rimozione specifica del mercurio.

4.2. Contenimento delle emissioni di mercurio

Come acclarato dal recente *BAT conclusion* 2017, l'efficienza di rimozione del mercurio per effetto sinergico dei sistemi di controllo identificati come BAT per l'abbattimento dei macroinquinanti (SO₂, NO_x, Polveri), già presenti sulle unità di produzione di Brindisi Sud, è assolutamente funzionale all'ottenimento di valori emissivi ridotti all'ordine di rilevanza del metodo di misura.

Nel merito, l'efficienza di rimozione dipende sia dalla speciazione in fase gas (Hg²⁺ e Hg⁰) sia dalla ripartizione tra le due fasi: gas (Hg²⁺ e Hg⁰) e solida (particolato, Hg_p). La composizione del carbone (contenuto di cloro e zolfo), la composizione delle ceneri e l'assetto di combustione (che determinano la concentrazione degli incombusti), la velocità di raffreddamento e il tempo di residenza influenzano la speciazione e la ripartizione del mercurio.

Proprio questa diversa speciazione offre la possibilità di rimozione del mercurio per effetto sinergico dei sistemi di abbattimento DeNOx, DeDust, DeSOx.

In particolare, il reattore catalitico di denitrificazione DeNOx, oltre a rimuovere gli NO_x, permette di ossidare il mercurio metallico in ionico, per il successivo abbattimento in sistemi di desolforazione ad umido. Si ricorda che la specie elementare del mercurio è insolubile, mentre quella ionica è solubile. Aumentare la concentrazione della specie ionica permette quindi di minimizzare le emissioni di mercurio al camino.

La reazione di ossidazione Hg⁰/Hg²⁺ avviene nel reattore catalitico di denitrificazione grazie ai siti attivi a base di vanadio usati proprio per la riduzione degli NO_x. Risulta inoltre essere favorita dal cloro contenuto nei fumi di combustione perché facilita la mobilizzazione della specie ionica, rendendo disponibili i siti catalitici. Generalmente la reazione di ossidazione del mercurio avviene negli strati più bassi di letto catalitico perché l'ossidazione catalitica di Hg⁰ è una reazione cineticamente limitata sia in fase gas (reazione omogenea) che nel sistema bi-fase solido-gas (reazione eterogenea). Inoltre, misure sperimentali hanno mostrato che la presenza di ammoniaca, usato come agente riducente degli NO_x, può inibire la reazione di ossidazione di Hg⁰, così le prestazioni del catalizzatore nei confronti della reazione di ossidazione sono legate al rapporto stechiometrico NH₃/NO_x e allo stato del catalizzatore stesso (invecchiamento, avvelenamento, ecc.).


I sistemi di depolverizzazione permettono di rimuovere il mercurio legato al particolato per mezzo della rimozione delle ceneri volanti. Le proprietà delle fly ash sono molto importanti, in quanto le ceneri da un lato contribuiscono all'ossidazione del mercurio metallico e dall'altro alla cattura di quello elementare, ossidato e legato al particolato, anche grazie alla presenza degli incombusti che permettono l'adsorbimento diretto del mercurio (cattura naturale).

Infine, il sistema di desolforazione ad umido DeSOx permette di rimuovere la specie ionica del mercurio per mezzo di assorbimento nel liquor di reazione. La cattura del mercurio in un sistema FGD ad umido è influenzata dalla tecnologia di desolforazione e dalle condizioni di esercizio. Per esempio, un basso rapporto liquido/gas può limitare il trasferimento di massa degli inquinanti provocando quindi la riduzione del mercurio ionico disciolto, che può dar vita a fenomeni noti come ri-emissione di Hg⁰ (specie insolubile). Per questo motivo, nella centrale di Brindisi Sud, si preferisce lavorare con rapporti liquido/gas più alti, che migliorano, in generale, le prestazioni del FGD ad umido. Altro parametro critico è il pH, che regola la chimica propria di un desolforatore; anche in questo caso, si cerca di operare in un range di optimum cercando di aumentare

² DeNOx = sistema di denitrificazione catalitica, rimozione NO_x

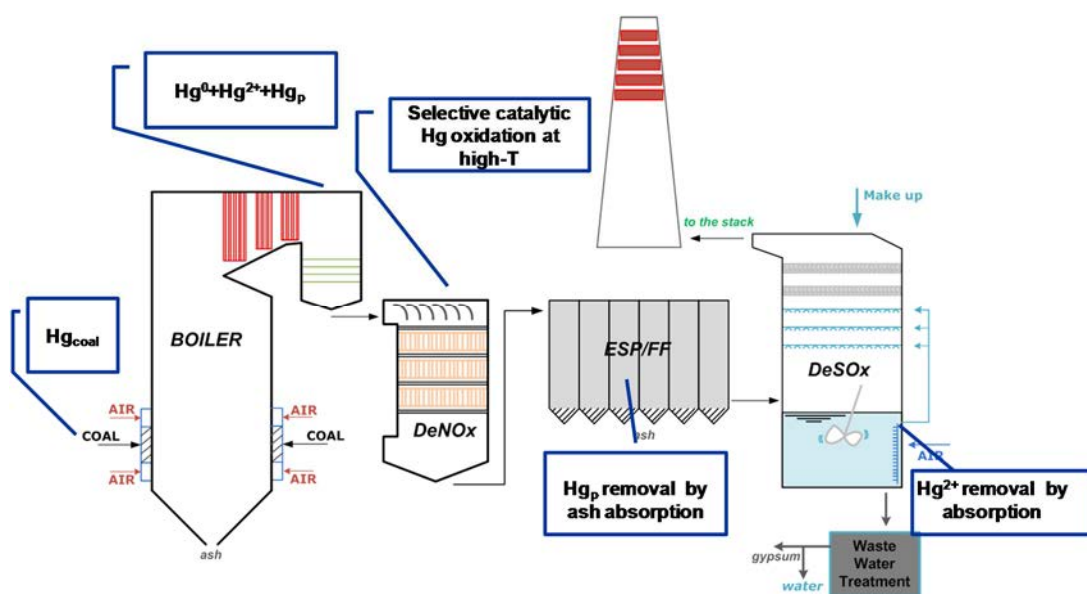
³ DeDust = sistema di depolverizzazione, rimozione del particolato

⁴ DeSOx = sistema di desolforazione, rimozione SO₂

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

l'efficienza di cattura degli SO₂, minimizzando fenomeni di remissione e migliorando la qualità del gesso prodotto (venduto come sottoprodotto di reazione).

Nella figura di seguito è rappresentato il layout schematico di impianto e l'effetto sinergico di rimozione del mercurio dato da sistemi di rimozione convenzionali per contenimento emissioni dei macroinquinanti NO_x, PM e SO₂.



L'effetto sinergico dei sistemi convenzionali garantisce un ottimo grado di rimozione totale del mercurio, chiaramente le prestazioni sono funzione della tipologia di carbone, delle condizioni operative e dello specifico layout del sistema trattamento fumi.

4.3. Tecnologie specifiche per la rimozione selettiva del mercurio

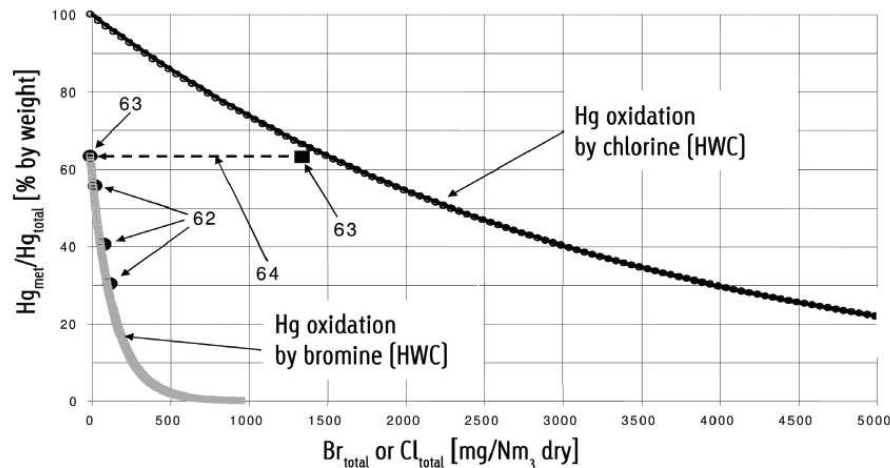
In impianti nei quali, diversamente dal caso della Centrale di Brindisi, la configurazione non vede una catena di trattamento fumi avanzata, cioè con sistemi di controllo performanti per ciascuna tipologia di macroinquinante, non si può parlare di effetto sinergico oppure il fenomeno stesso è particolarmente ridotto alla tipologia di sistemi di abbattimento installati.

In questi casi, sono installate soluzioni specifiche e selettive per il controllo delle emissioni di mercurio. Di seguito vengono analizzate le soluzioni più comuni e presenti in commercio, la cui tecnologia è ormai matura, specificando le circostanze di applicazione.

4.3.1. Addizione alogeni

Come accennato precedentemente, l'ossidazione del mercurio metallico è promossa dagli alogeni, come per esempio il cloro contenuto nel carbone e volatilizzato durante la combustione, che favorisce la formazione di composti come HgCl₂. Una delle soluzioni specifiche per il controllo delle emissioni di mercurio si basa proprio sull'incremento della concentrazione di alogeni fino a valori sufficientemente alti, in modo tale da favorire l'ossidazione del mercurio, aumentando la concentrazione della specie ionica (successivamente abbattuta in sistemi di desolforazione ad umido).

Gli alogeni possono essere addizionati in caldaia o alimentati direttamente con il combustibile da bruciare. Nei processi commerciali, l'aggiunta degli alogeni più efficiente è quella del bromo, come si vede anche in Figura 1, dove il bromo è dalle 25 alle 100 volte più efficiente nell'ossidazione del mercurio rispetto al cloro⁵.



Bromine > 25 > 100 times more effective in Hg-oxidation than chlorine

Figura 1 – Bromo vs. Cloro nei processi di ossidazione Hg

Uno dei maggiori problemi dell'aggiunta degli alogeni è la potenziale corrosività dei sistemi in ambiente umido. Il bromo, per esempio, che risulta essere il più efficiente nel promuovere l'ossidazione del mercurio, ha d'altro canto anche forti proprietà corrosive. Inoltre, numerosi studi evidenziano anche altri potenziali problemi non ancora sufficientemente indagati e che appaiono assolutamente significativi dal punto di vista dell'impatto ambientale⁶:

- aumento delle emissioni di bromo in aria e acqua;
- aumento della concentrazione di bromo e mercurio nei sottoprodotti (ceneri e gesso), con possibile influenza negativa sul riutilizzo degli stessi per mancato rispetto dei criteri di qualità;
- possibile formazione di composti organo-alogenati e prodotti secondari tossici.


4.3.2. Catalizzatore specifico ad alta temperatura

L'ossidazione del mercurio metallico in sistemi SCR è molto efficiente anche con moderate concentrazioni di alogeni nei fumi di combustione, ma si richiede un'adeguata attività catalitica e una bassa stechiometria NH₃/NO_x. In generale, solo gli ultimi strati catalitici sono quelli capaci di ossidare il mercurio perché l'ammoniaca è stata in gran parte consumata dalla reazione di riduzione degli ossidi di azoto e quindi i siti catalitici attivi sono parzialmente disponibili anche per la reazione Hg⁰/Hg²⁺.

Alcuni fornitori hanno messo a punto specifici materiali catalitici selettivi per l'ossidazione del mercurio che non permettono l'ossidazione di altre specie indesiderate come per esempio la conversione SO₂/SO₃. Questi specifici catalizzatori, in genere, vengono montati come strato finale del reattore catalitico dove le condizioni operative sono favorevoli per l'ossidazione del mercurio e in particolare si ha un basso contenuto

⁴ Bromine-enhanced Mercury Abatement from Combustion Flue Gases – Recent Industrial Applications and Laboratory Research; Vosteen, Kanefke, Köser; VGB Power Tech; Volume 86, Issue 3/2006 page 70-75

⁶ Possibilities and disadvantages of bromide addition to reduce mercury emissions at coal-fired power stations, Henk te Winkel; VGB Power Tech 8, 2014, page 72-75

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

di NH₃. I materiali catalitici sviluppati per l'ossidazione selettiva del mercurio permettono di raggiungere elevate prestazioni anche senza ulteriore aggiunta di alogeni, come mostrato in Figura 2. Questo miglioramento di prestazioni spesso è dovuto all'utilizzo di siti attivi misti all'interno della matrice catalitica, in particolare metalli usati come droganti della superficie catalitica⁷.

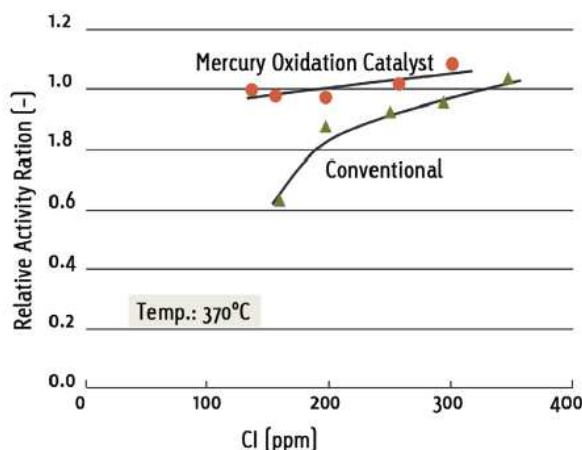


Figura 2 – Comportamento dei catalizzatori per l'ossidazione del mercurio metallico: catalizzatori convenzionali vs. catalizzatori specifici⁸


Uno dei maggiori problemi per questi catalizzatori è l'avvelenamento dovuto ad arsenico, metalli alcalini, ecc., soprattutto dopo lunghi periodi di esercizio. Inoltre, se aumenta la concentrazione di ammoniaca non reagita, a causa dell'invecchiamento degli strati catalitici superiori, si può assistere ad una forte competizione tra la reazione di riduzione NO_x con quella di ossidazione Hg⁰, a causa del bloccaggio dei siti attivi da parte dell'ammoniaca che non li rende più disponibili per ossidare il mercurio.

In relazione alla effettiva efficacia e ai benefici di lungo periodo non ancora consolidati a livello industriale, altro aspetto da sottolineare è che, in funzione della specifica composizione dei fumi di combustione, il catalizzatore tende ad accumulare il mercurio, quindi variando la composizione dei fumi si può assistere a fenomeni di desorbimento con picchi del mercurio in forma ossidata, soprattutto se varia la concentrazione degli alogeni che favoriscono la mobilitazione della specie ionica. Inoltre, anche le condizioni operative influenzano questo equilibrio di assorbimento/desorbimento: temperature alte (oltre 400°C) favoriscono il desorbimento, mentre alte concentrazioni di SO₂ lo sfavoriscono, in ogni caso entrambi gli scenari non sono propri dell'impianto di Brindisi Sud preso in considerazione.

Va comunque sottolineato che il grado di efficienza di questi materiali catalitici, oltre a dipendere chiaramente dalle condizioni effettive di esercizio, è influenzato dalle concentrazioni di mercurio presenti nei combustibili/fumi di combustione. In particolare per i bassi valori di mercurio contenuti nei combustibili bruciati presso la centrale di Brindisi Sud e per la configurazione avanzata della catena trattamento fumi non è detto che l'installazione di un catalizzatore specifico di ossidazione mercurio si traduca in un miglioramento delle prestazioni in termini di riduzione delle emissioni, già a livelli molto bassi spesso sotto il limite di rilevabilità strumentale.

⁷ Mercury oxidation catalysts, Hitachi, Jin, Favale, Hitachi Power Systems

⁸ Mercury oxidation SCR catalyst for coal-fired power plant; Nakamoto, Nagai, Babcock-Hitachi environmental control systems department

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<p style="text-align: center;"><u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u></p> <p>Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera</p> <p style="text-align: center;"><i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i></p>	

4.3.3. **Addizione carboni attivi o sorbenti**

Il mercurio metallico è insolubile in acqua e volatile già a temperatura ambiente, quindi un altro modo per rimuoverlo può essere l'assorbimento fisico/chimico su specifici sorbenti e/o ceneri leggere. Il mercurio ossidato si adsorbe meglio di quello elementare ed è anche solubile in acqua. Una specifica tecnologia di rimozione del mercurio è quella di adsorbimento su substrati a base di carbonio come incombusti o carboni attivi, che permettono di legare la specie ionica. Per la cattura della specie metallica vanno utilizzati carboni attivi opportunamente dopati con bromo/iodio o SO₃. I fattori chiave per la rimozione mediante carboni attivi sono il rapporto di massa tra adsorbente e inquinante e il tempo di contatto.

Negli impianti non dotati dei sistemi di DeNOx e DeSOx questi specifici sorbenti vengono iniettati a monte di un sistema di depolverizzazione anche se spesso si preferisce l'iniezione a monte dello scambiatore di calore aria/fumi, per migliorare la miscelazione ed incrementare i tempi di contatto. Tuttavia, l'utilizzo di iniezione di carboni attivi non è sempre una strada percorribile perché da un lato possono portare a pesanti fenomeni di corrosione dei sistemi di impianto^{9,10} e dall'altro possono provocare un peggioramento della qualità delle ceneri. Infatti, la principale controindicazione dell'utilizzo dei carboni attivi è proprio la perdita della conformità, in termini di qualità, delle ceneri per il riutilizzo in campo edilizio¹¹. In USA questa tecnica di rimozione può essere accettabile perché generalmente le ceneri non sono riutilizzate ma vanno direttamente in discarica. Per l'Europa e nello specifico in Italia, il riutilizzo delle ceneri in campo edilizio è di fondamentale importanza e porta ad un rilevante beneficio ambientale.

Le controindicazioni all'uso di queste tecniche sono evidenziate nel *BAT conclusion 2017*, dove è indicata la potenziale necessità di trattamento delle ceneri al fine di eliminare la frazione carboniosa contenente mercurio, sottintendono i relativi impatti dal punto di vista del trattamento dei rifiuti, gestione degli scarti e, in definitiva, della potenziale necessità di smaltimento delle ceneri laddove tali trattamenti (mai sperimentati) si rivelassero inefficaci.

5. PROCESSO FORMAZIONE E ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI DI HCL/HF

5.1. Processo di formazione del HCl/HF


Durante il processo di combustione del carbone si formano prodotti inorganici come acido cloridrico (HCl) e acido fluoridrico (HF), derivanti dalla combinazione dell'idrogeno rispettivamente con il cloro e il fluoro contenuti nel combustibile fossile. Data la variabilità delle concentrazioni di cloro e fluoro nei carboni bruciati, anche le concentrazioni dei rispettivi gas acidi nei fumi di combustione inviati ai sistemi di trattamento risulteranno molto variabili ed in particolare pari a:

- HCl fino a 150mg/Nmc
- HF fino a 25 mg/Nmc.

⁹ Possibilities and disadvantages of bromide addition to reduce mercury emissions at coal-fired power stations, Henk te Winkel; VGB Power Tech 8, 2014, page 72-75

¹⁰ Balance of plant impacts of bromide addition mercury control; Dombrowski, Arambasick, URS Corporation/EPRI

¹¹ Effective mercury removal for coal fired power plants, Sean Lu, W. L. Gore Associates, Inc, white paper for NIST TIP Program

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

5.2. Abbattimento delle emissioni di HCl/HF

La rimozione di questi gas acidi avviene lungo tutto il treno di trattamento fumi, grazie ai fenomeni di adsorbimento sulle ceneri pesanti (ceneri di fondo caldaia) e ceneri leggere (ceneri rimosse con i sistemi di depolverazione, ESP/FM) e ai processi di assorbimento in soluzione acquosa (slurry) nei sistemi di desolforazione ad umido (wet FGD).

In particolare, grazie alla natura alcalino-terrosa delle ceneri (presenza di calcio, magnesio, sodio e potassio) si promuove la rimozione di HCl e HF (gas acidi) con percentuali variabili tra il 20 e il 40%. La natura solubile dei gas acidi ne permette la rimozione con i sistemi di desolforazione ad umido, fino ad efficienze totali pari al 98-99%. Il processo che regola questa seconda riduzione della concentrazione di gas acidi nelle emissioni si basa sulla condensazione dei fumi mediante l'abbassamento della temperatura (scambiatore di calore gas-gas) e la saturazione, iniettando soluzione acquosa da opportuni strati di spruzzatori. Questi gas acidi altamente solubili, si dissolvono e si accumulano nei liquor del sistemi di scrubbing.

Come sopra specificato a partire dai dati del Bref 2016, l'efficienza di abbattimento dei gas acidi garantita da un desolforatore ad umido è molto alta negli impianti in cui è installato un prescrubber dove l'efficienza di rimozione viene massimizzata grazie al continuo 'lavaggio'/saturazione dei fumi. Nel main-scrubber invece si affina il processo di cattura dei gas acidi grazie alla presenza di alte concentrazioni di CaCO₃ nello slurry del wet-FGD.

Le principali reazioni che coinvolgono HCl e HF nel main-scrubber sono le seguenti, cui chiaramente si aggiunge la reazione di cattura SO₂ e formazione gesso (CaSO₄):

- CaCO₃ + 2HCl → CaCl₂ + H₂O + CO₂
- CaCO₃ + 2HF → CaF₂ + H₂O + CO₂

L'efficienza di abbattimento dei gas acidi del wet FGD può essere inficiata da nuovi trascinalenti nel flusso dei fumi in uscita di HCl/HF derivante dall'evaporazione dell'acqua di lavaggio demister e/o dello slurry stesso durante i processi di ricircolo nel main-scrubber.


I demister, hanno la funzione di abbattere i trascinalenti di gesso verso il GGH, per mantenere l'efficienza di captazione devono essere lavati continuamente in modo da eliminare gli sporcamenti.

L'acqua utilizzata per il lavaggio demister è una miscela formata da acqua di risulta dal processo di filtrazione dello slurry contenente gesso e acqua di buona qualità per ottenere un mix con caratteristiche non incrostanti e allo stesso tempo recuperare il massimo quantitativo di acqua reflua.

La miscela risultante non è, quindi, esente da cloruri, il cui contenuto è direttamente correlato alla loro rimozione nel wet FGD.

Una minima parte dell'acqua utilizzata per il lavaggio demister viene trascinata a valle ed evaporata nel GGH, i cloruri contenuti nell'acqua evaporata raggiungono il camino.

Come già specificato, l'efficienza di abbattimento del HCl/HF nel wet FGD può essere ulteriormente penalizzata a causa dei trafilamenti a cui un GGH rotativo può essere soggetto: una minima parte dei fumi grezzi intrappolati nei moduli durante la rotazione degli stessi vengono in contatto con i fumi desolforati.

	Enel Produzione S.p.A. – UB Brindisi	15-01-2018
	<u>Centrale termoelettrica di Brindisi</u> Nota tecnica per l'identificazione della tecnologia più efficace per il contenimento delle emissioni di mercurio e gas acidi in atmosfera <i>Ottemperanza alla prescrizione 11 del PIC del Decreto DEC-MIN-0000174 del 03/07/2017</i>	

6. CONCLUSIONI

Il sistema di desolfurazione ad umido (wet FGD) è considerato la tecnica principale e più efficace per l'abbattimento di HCl/HF nei fumi, ed è tale da garantire un'efficienza di abbattimento del HCl/HF molto alta.

I desolficatori equipaggiati con una colonna di 'prelavaggio' fumi (prescrubber), come nel caso della Centrale di Brindisi, riescono a garantire efficienze più elevate in quanto il prelavatore fa passare in soluzione i gas acidi (HCl e HF) presenti nei fumi e rimuove il residuo di materiale particolato in uscita dagli impianti di filtrazione fumi.

Il successivo trattamento nel main-scrubber permette un'ulteriore finitura ed abbattimento del HCl/HF.

Le minori emissioni possibili di HCl/HF possono essere conseguite tramite: l'adozione di uno specifico programma di manutenzione delle apparecchiature (componenti sistema DeSOx, pompe ricircolo, GGH, ecc.), minimizzando la re-emissione e i trafiletti di gas acidi nei fumi depurati, e adottando procedure di esercizio che permettano il controllo accurato dei parametri che influiscono sul processo di desolfurazione e abbattimento dei gas acidi. Queste misure sono già in essere nelle normali pratiche di manutenzione e di esercizio della Centrale di Brindisi.

Si può, quindi, concludere che sia le tecnologie che le procedure gestionali applicate presso la Centrale di Brindisi rappresentino le Migliori Tecniche Disponibili e che al momento non sia raggiungibile un'ulteriore diminuzione delle emissioni degli inquinanti HCl e HF.

Le tipologie di sistemi trattamento fumi presenti nella Centrale di Brindisi rappresentano configurazioni avanzate di riduzione delle emissioni al camino; i sistemi di denitrificazione, di depolverizzazione e di desolfurazione, garantiscono come co-benefit elevate prestazioni di riduzione delle emissioni di mercurio grazie proprio all'effetto sinergico (paragrafo 4.2).

Caldaia / Sezione	Sistemi di trattamento fumi di combustione		
Gruppo 1	Denitrificazione catalitica	Captazione elettrostatica delle polveri	Desolfurazione ad umido (processo calcare/gesso)
Gruppo 2	Denitrificazione catalitica	Captazione elettrostatica delle polveri	Desolfurazione ad umido (processo calcare/gesso)
Gruppo 3	Denitrificazione catalitica	Filtrazione meccanica delle polveri	Desolfurazione ad umido (processo calcare/gesso)
Gruppo 4	Denitrificazione catalitica	Filtrazione meccanica delle polveri	Desolfurazione ad umido (processo calcare/gesso)

I dati di emissione di mercurio risultanti dal monitoraggio semestrale previsto dal precedente Piano di Monitoraggio e Controllo AIA dimostrano, con i carboni bruciati e condizioni operative adottate, l'efficacia della sinergia del trattamento fumi in essere e valori in assoluto inferiori o comunque vicini al limite di rilevabilità del metodo di riferimento. Pertanto non appare motivata, né potrebbe traguardare miglioramenti misurabili, alcuna ulteriore tecnica di abbattimento.

La Centrale di Brindisi presenta ottime prestazioni di riduzione delle emissioni anche in termini di mercurio. Un'eventuale ottimizzazione di un impianto così efficiente, introducendo ulteriori tecniche di abbattimento specifiche, esporrebbe lo stesso a controindicazioni, riportate in precedenza ed altresì nel *BAT conclusion 2017*, dal punto di vista del trattamento dei residui (ceneri e gesso) e dei rifiuti. Si evidenzia altresì che un eventuale miglioramento delle prestazioni sarebbe difficile da quantificare a causa dei limiti di rilevabilità strumentali.