

EniPower

Stabilimento di Taranto

**Progetto per la realizzazione dell'Impianto di
Cogenerazione a Ciclo Combinato
da 240 MWe alimentato a Gas Naturale**

**Relazione sulle alternative tecnologiche per
la riduzione delle emissioni in atmosfera di
Ossidi di Azoto**

Luglio 2007

Snamprogetti

INDICE

1. Introduzione	3
2. Stato dell'arte per le tecnologie di abbattimento NO _x per cicli combinato con turbine a gas4	
2.1. Combustori di turbine a gas a secco (tipo DLN)	4
2.2. Sistema di abbattimento ossidi di azoto di tipo SCR.....	5
2.2.1. Descrizione del processo	5
2.2.2. Descrizione generale dell'impianto	6
2.2.3. Prodotti di attivazione del processo catalitico	7
2.2.4. Problematiche dell'impiego dei sistemi SCR.....	7
2.3. Sistema di combustione catalitica (XONON TM)	8
2.4. Sistema di abbattimento catalitico SCONO _x TM	9
3. Confronto fra le tecnologie commercialmente disponibili	11
4. Conclusioni	12

1. Introduzione

Nel proporre il progetto di ammodernamento della Centrale di Taranto attraverso la realizzazione dell'impianto di cogenerazione a ciclo combinato da 240 MW_e alimentato a gas naturale EniPower ha adottato la migliore tecnologia disponibile sia per la produzione di energia elettrica e vapore che per minimizzare le interferenze con l'ambiente nel pieno rispetto dei limiti di legge.

L'intervento si pone tra gli obiettivi un miglioramento ambientale rispetto a tutti i parametri che influenzano la qualità dell'aria.

Questo obiettivo viene ottenuto sia attraverso la modifica del mix di combustibili rispetto a quello attuale (eliminazione dell'utilizzo di olio combustibile) che attraverso l'uso della tecnologia DLN sul nuovo ciclo combinato, che minimizza la produzione di NO_x già in camera di combustione.

Come evidenziato nello Studio di Impatto Ambientale (Quadro di Riferimento Progettuale, paragrafo 6.8.2), l'intervento permette una riduzione di emissioni che è pari al 100% sulle polveri, a circa il 94% sugli ossidi di Zolfo e del 16% sugli ossidi di Azoto. Questi valori derivano da un confronto fra dati a consuntivo e dati di progetto al massimo carico.

Il progetto prevede una emissione massima di NO_x pari a 40 mg/Nm³ garantibile in tutte le condizioni di carico richieste per assicurare la massima affidabilità di funzionamento della raffineria. Questo è confermato dalle evidenze di esercizio relative agli impianti di tecnologia F dotati di bruciatori DLN, che rappresentano la migliore tecnologia attualmente disponibile sul mercato per la taglia proposta.

La stessa tecnologia è suscettibile di ulteriori miglioramenti che consentiranno di ottenere un valore di emissione di NO_x di 30 mg/Nm³ nello stesso campo di funzionamento.

Nel corso dell'istruttoria, il Ministero dell'Ambiente ha richiesto approfondimenti in merito alle motivazioni che hanno portato alla scelta della soluzione progettuale adottata nel nuovo impianto.

A tale scopo il proponente esprime nella presente nota le considerazioni riguardo lo scenario attualmente presente sul mercato di tecnologie per l'abbattimento delle emissioni di ossidi di azoto.

2. Stato dell'arte per le tecnologie di abbattimento NO_x per cicli combinato con turbine a gas

Scopo del presente capitolo è quello di esaminare le tecnologie per abbattimento degli ossidi di azoto più utilizzate nel campo dei cicli combinati allo scopo di dimostrare che la scelta progettuale prevista dal Proponente è quella più idonea per la centrale a ciclo combinato di Taranto.

L'esame parte dalle esperienze dei costruttori principali delle turbine a gas della taglia analoga a quella proposta relativamente alle migliorie introdotte ad oggi nei combustori delle turbine, per poi spaziare alle tecnologie di abbattimento esterne alle turbine a gas.

Le tecnologie di riferimento disponibili sul mercato ad oggi sono le seguenti:

- ⇒ Sistema di combustione a secco (DLN)
- ⇒ Sistema di abbattimento ossidi di azoto di tipo SCR
- ⇒ Sistema di combustione catalitica XONON™
- ⇒ Sistema di abbattimento catalitico SCONO_x™

L'esame non prende in considerazione le tecnologie di abbattimento degli ossidi di azoto in camera di combustione ad umido (acqua o vapore), in quanto tale tecnologia non si ritiene una alternativa valida per la combustione di gas naturale.

2.1. **Combustori di turbine a gas a secco (tipo DLN)**

Attualmente i limiti di emissione di ossidi di azoto per macchine di classe F e taglia analoga a quella proposta, intorno a 70 – 80 MWe, con combustori di tipo DLN, garantiti dai fornitori delle turbine a gas (General Electric, Siemens / Ansaldo Energia), nel campo di funzionamento tra circa 60% - 100% del carico elettrico sono compresi tra i 30 - 50 mg/Nm³, riferiti a 15% di O₂ nei fumi secchi, per combustione con gas naturale.

Tali limiti sono inferiori a quelli attualmente proposti dalla Comunità Europea ed inseriti nel testo della direttiva 2001/80/EC (pari a 50 mg/Nm³ alle stesse condizioni di riferimento).

La formazione di NO_x nella camera di combustione delle turbine a gas è legata a tre meccanismi:

- ⇒ NO_x termici, dipendente dalla temperatura di fiamma e dal tempo di residenza
- ⇒ NO_x dal processo di reazione di idrocarburi presenti nel combustibile con ossigeno ed azoto presenti nell'aria comburente (NO_x prompt)
- ⇒ NO_x derivati da azoto organico presente nel combustibile (trascurabile nel gas naturale).

I nuovi sistemi di controllo della temperatura di fiamma ottimizzano il processo di combustione regolando il rapporto stechiometrico aria/combustibile per mantenere la temperatura di fiamma stessa al valore di minima formazione di NO_x compatibile con la stabilità di combustione. Tali sistemi vengono realizzati nei combustori tipo DLN mediante un controllo della miscela aria/combustibile sottostechiometrica (miscela povera) in modalità "premix" ai carichi elettrici medio/alti (tipicamente 60% - 100%), mentre ai bassi carichi viene spesso utilizzato il tradizionale sistema

a diffusione, in cui il processo di miscelazione aria/combustibile e la combustione avvengono simultaneamente.

La premiscelazione di aria e combustibile gassoso permette di evitare formazioni locali di zone ad alta temperatura ("hot spot") che causano la formazione di NO_x.

La formazione delle miscele "povere" richiede particolare attenzione alla progettazione delle camere di combustione delle turbine a gas, delle camere di premiscelazione e degli ugelli, per evitare fenomeni di "flash back" o di instabilità acustica della fiamma.

Lo sviluppo di sistemi di combustione DLN più efficienti rappresenta attualmente il principale target tecnologico dei costruttori di turbine a gas; ciò con il duplice obiettivo di aumentare la temperatura di combustione (incrementando, di conseguenza, il rendimento del ciclo) e di ampliare il più possibile il range di carico elettrico mantenendo ridotti valori di emissioni. Ad esempio lo sviluppo della turbine di classe H caratterizzate da una efficienza in ciclo combinato superiore al 60%, comporta un sensibile incremento delle temperature di combustione e richiede lo sviluppo di sistemi molto efficienti in termini di controllo della produzione di NO_x nella combustione.

La conseguenza diretta dello sviluppo tecnologico in corso è la disponibilità, nel medio periodo e anche per turbine di classe F, di bruciatori con prestazioni migliorate in termini di riduzione di ossidi di Azoto (NO_x) in un più ampio range di carico.

2.2. Sistema di abbattimento ossidi di azoto di tipo SCR

2.2.1. Descrizione del processo

La tecnologia di abbattimento di Ossidi di Azoto mediante riduzione selettiva catalitica (SCR) è attualmente ritenuta una possibile alternativa al solo processo di riduzione in camera di combustione.

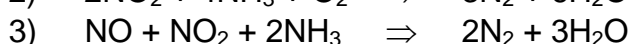
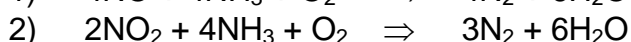
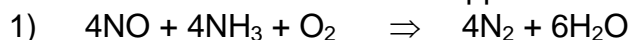
Si ritiene opportuno fornire di seguito una descrizione dettagliata del processo, e delle criticità connesse.

L'impiantistica necessaria per il trattamento è aggiuntiva a quanto già previsto per un ciclo combinato eventualmente dotato di tecnologia DLN.

Il processo di riduzione selettiva catalitica (SCR) per l'abbattimento delle emissioni di ossidi di azoto utilizza ammoniaca (NH₃), che reagisce selettivamente con l' NO_x per formare azoto (N₂) ed acqua (H₂O).

Il processo viene definito "selettivo" in quanto l'NH₃ reagisce quasi esclusivamente con gli ossidi di azoto e scarsamente con l'O₂ presente nel gas di scarico.

Le reazioni chimiche che si sviluppano sono le seguenti:



L'ammoniaca è miscelata con i gas di scarico a monte del catalizzatore, in cui avviene la riduzione degli ossidi di azoto.

Il sistema tipo SCR consente di ottenere un abbattimento degli NO_x nei fumi grazie all'inserimento nelle caldaie a recupero di banchi di catalizzatori (tipicamente a base di TiO₂, V₂O₅, metalli nobili, Zeoliti, ecc.) che, in presenza di ammoniaca che viene iniettata nei fumi, permettono la conversione di NO_x in N₂ ed H₂O.

Il catalizzatore è progettato per resistere all'azione del calore e degli agenti inquinanti e deve operare in condizioni di temperatura tra 260 e 425 °C

I valori di emissione di NO_x ottenibili utilizzando questa tecnologia sono tra i 4 - 10 mg/Nm³ (riferiti al 15% di O₂ nei fumi secchi) con rendimenti di rimozione fino a 80% - 90%; tuttavia la conversione dell'ammoniaca non è mai completa ed una parte viene trascinata coi fumi nell'ambiente (fenomeno detto "ammonia slip").

Il fenomeno tende ad aumentare con il degrado nel tempo del catalizzatore, rendendone necessaria la sostituzione dopo un certo tempo (dopo qualche anno di esercizio).

Il valore garantito di trascinalimento di ammoniaca nei fumi varia tra 2 - 8 mg/Nm³ (riferiti al 15% di O₂ nei fumi secchi); tale valore aumenta esponenzialmente al ridursi del valore di NO_x di progetto.

Pertanto il beneficio complessivo della riduzione è limitato dalla presenza di trascinalimento di ammoniaca nei fumi ed un confronto più corretto con i sistemi DLN deve essere fatto in relazione al contenuto totale di Azoto reattivo nei fumi (NO_x + NH₃) .

Una reazione secondaria, caratteristica di questi impianti, porta alla formazione di N₂O (protossido di Azoto) gas ad elevato effetto serra (310 volte superiore alla CO₂). L'effetto della emissione di N₂O è quantificabile in un incremento dei gas climalteranti dell'ordine del 1 - 2 % che porta ad una ulteriore perdita di efficienza equivalente dello 0,5 - 1 %.

2.2.2. Descrizione generale dell'impianto

L'impianto è costituito tipicamente dai seguenti sistemi:

- ⇒ Sistema di caricamento ammoniaca in soluzione e serbatoio con bacino di contenimento, completi di sistemi di azoto per purgare la linea di trasferimento della soluzione ammoniacale prima e dopo ogni operazione di carico / scarico
- ⇒ Sistemi di rilevazione fughe e lavaggio automatico a pioggia nel caso di fuoriuscite accidentali dei vapori di ammoniaca;
- ⇒ Sistema di trasferimento alla caldaia a recupero tramite una dedicata stazione di pompaggio;
- ⇒ Sistema di riscaldamento aria per vaporizzare la soluzione ammoniacale, ottenendo la concentrazione richiesta della corrente gassosa di ammoniaca;
- ⇒ Sistema di iniezione ammoniaca a griglia e regolazione automatica per l'iniezione;
- ⇒ Convertitore catalitico di NO_x: il catalizzatore è costituito da moduli con strutture a nido d'ape inseriti nei condotti della caldaia a recupero. Il catalizzatore è un modulo compatto, omogeneo e attivo al 100% costituito essenzialmente di biossido di Titanio, ossido di Tungsteno e pentossido di Vanadio.
- ⇒ Sistema di controllo e sistema di analisi di gas di scarico, per evitare di esercire il catalizzatore al di fuori dei parametri di progetto (temperature, perdite di carico, etc.).

In generale devono essere previste delle aperture di accesso per consentire la sostituzione dei moduli del catalizzatore sistemati in adeguati telai con meccanismi per il sollevamento e la manipolazione dei moduli.

Le operazioni di sostituzione del catalizzatore siano esse parziali o totali, devono essere effettuate con la linea fuori servizio.

La quantità di NH_3 viene dosata in funzione della concentrazione NO_x in ingresso, del grado di rimozione desiderato e della portata effettiva del gas.

La concentrazione di ammoniaca e di NO_x nei diversi punti nella sezione di ingresso del gas al reattore (banco di catalisi) viene calcolata nel rapporto quantitativo più idoneo per conseguire il risultato desiderato.

2.2.3. Reagenti di riduzione NO_x impiegabili nel processo catalitico

I reagenti che hanno trovato impiego nel processo catalitico sono l'ammoniaca e l'urea.

Il sistema SCR basato sull'ammoniaca, è quello tradizionalmente impiegato su impianti di taglia commerciale e presenta una vasta referenza in campo mondiale.

Al contrario dell'ammoniaca, il sistema basato sull'utilizzo dell'urea non risulta essere molto referenziato in campo mondiale, specialmente per i grossi impianti.

Inoltre, se da un lato presenta aspetti positivi circa la facilità di stoccaggio e trasporto, dall'altro richiede un sistema di vaporizzazione più complesso mediante un processo di idrolisi con un aumento dei componenti di impianto richiesti ed incremento dei consumi di vapore ed energia elettrica, a scapito delle prestazioni globali di impianto.

2.2.4. Problematiche dell'impiego dei sistemi SCR

Le principali problematiche attinenti all'impiego di ammoniaca nel sistema SCR sono:

- ⇒ Problematiche progettuali
- ⇒ Problematiche ambientali
- ⇒ Problematiche sicurezza

2.2.4.1 Problematiche progettuali

Le problematiche che si ravvisano per l'installazione del sistema SCR sono le seguenti:

- ⇒ Incremento dell'area occupata: la necessità di inserire un banco di catalizzatori nella caldaia a recupero ne comporta un allungamento di 4-5 mt. Tale impatto potrebbe essere critico per l'impianto di Taranto in quanto l'area disponibile per la nuova centrale è alquanto limitata.
- ⇒ Complicazione impiantistica: la caldaia è stata progettata con prestazioni molto spinte per massimizzare il rendimento (caldaia a recupero a 3 livelli con risurriscaldatore e degasatore integrato); l'applicazione dell'SCR comporta un'ulteriore complicazione progettuale e penalizza le prestazioni.
- ⇒ Incremento dei costi del progetto e dei costi di esercizio legati alla minore efficienza del ciclo combinato a causa delle perdite di carico aggiuntive in caldaia, al dosaggio dei reattivi e al costo di sostituzione del catalizzatore.

2.2.4.2 Problematiche ambientali

I potenziali fattori di impatto sull'ambiente legati all'introduzione del sistema SCR sono sostanzialmente riconducibili a:

- ⇒ Trasporto di ammoniaca via gomma.

- ⇒ Emissioni fuggitive che derivano dalla catena di stoccaggio e trasferimento della soluzione ammoniacale.
- ⇒ Emissioni di ammoniaca residua in atmosfera (“slip”).
- ⇒ Emissione di N₂O gas ad elevato effetto serra con effetti non trascurabili sulle emissioni complessive di gas climalteranti dell’impianto.
- ⇒ Smaltimento catalizzatori esausti (per quanto riguarda il catalizzatore, è prevista la sua sostituzione circa ogni 3 anni in funzione del degrado delle prestazioni; tale materiale, contenente metalli pesanti, deve essere pertanto destinato a smaltimento a discariche autorizzate).

2.2.4.3 Problematiche sicurezza

In considerazione delle quantità trattate l’impianto non sarebbe soggetto alla Legge Seveso (“Grandi Rischi”) per la presenza di ammoniaca; tuttavia è necessario prevedere opportuni sistemi di sicurezza atti a contenere eventuali perdite di soluzione ammoniacale e a limitare gli effetti derivanti da una possibile dispersione di vapori di ammoniaca.

A tale scopo l’impianto dovrebbe essere dotato di opportune predisposizioni impiantistiche a salvaguardia dell’ambiente di lavoro:

- ⇒ Un bacino di contenimento destinato a contenere la soluzione ammoniacale accidentalmente rilasciata dal serbatoio di stoccaggio o da altre apparecchiature.
- ⇒ Un serbatoio di riserva destinato a ricevere la soluzione ammoniacale accidentalmente sversata nel bacino di contenimento.
- ⇒ Un sistema di rivelazione vapori di ammoniaca.

2.3. **Sistema di combustione catalitica (XONON™)**

Il sistema è basato su una combustione catalitica con miscelazione di aria e combustibile in difetto di ossigeno (cosiddetto XONON™), che brucia parzialmente il combustibile nel catalizzatore ed la quota rimanente a valle del catalizzatore.

Il sistema, precedentemente commercializzato dalla CCSI (Catalytica Combustion System Inc.) ed ora acquisito da Kawasaki, è stato installato come prototipo su una turbina a gas Kawasaki GPB/GPC15X da circa 1,5 MW_e, nell’impianto di Santa Clara, in California.

A Luglio 2006, Catalytica ha dichiarato che l’impianto ha accumulato circa 20.000 ore di funzionamento (Pubblicazione EPRI CEC-500-2006-054 [1], del 12/7/2006).

Questo sistema consentirebbe una riduzione fino a circa 6 mg/m³ di NO_x, ma presenta lo svantaggio di avere alti costi di installazione ed operativi ed inoltre non sarebbe appropriato per i sistemi che richiedono di ottenere temperature di combustione più elevate (tipicamente quelli di potenza che richiedono alta temperatura di combustione per massimizzare il rendimento di ciclo).

Per questo sistema EPRI segnala la necessità di approfondire la durata del catalizzatore, in quanto vengono segnalati deterioramenti dei catalizzatori nel tempo durante l'esercizio prolungato ad alta temperatura.

Per applicazioni su macchine di taglia superiore, sono stati presentati alcuni progetti in California per macchine della serie F (Nr. 3 Frame 7F per l'impianto di Bakersfield da parte di Enron); EPRI comunque non considera ancora matura la tecnologia di abbattimento ossidi di azoto in assenza di ammoniaca.

I sistemi catalitici sono una alternativa tecnologica che i grandi costruttori di turbine a gas continuano a studiare come possibile alternativa al DLN anche se una applicazione su larga scala diventa sempre meno probabile dato il potenziale di sviluppo di cui viene accreditata la tecnologia principale.

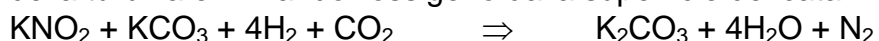
2.4. Sistema di abbattimento catalitico *SCONO_x*TM

Il sistema utilizza un singolo catalizzatore per la riduzione di CO e NO_x senza l'impiego di ammoniaca operando in due fasi distinte:

⇒ Fase di ossidazione ed assorbimento, in cui il catalizzatore lavora simultaneamente ossidando CO in CO₂ e NO in NO₂; la NO₂ viene poi assorbita dalla superficie del catalizzatore mediante l'impiego di carbonato di potassio e la CO₂ scaricata al camino. Il carbonato di potassio, assorbendo composti di azoto, forma nitriti e nitrati di potassio. Le reazioni chimiche sono le seguenti:



⇒ Fase di rigenerazione del catalizzatore, realizzata mediante il bypass dei gas combusti, mediante serrande, per isolare il catalizzatore dai gas di scarico della turbina eliminando l'ossigeno dalla superficie del catalizzatore.



Il gas di rigenerazione viene ottenuto partendo da metano e vapore, mediante un processo di reforming.



Il sistema è attualmente installato a valle di turbine a gas LM2500 da circa 22 MWe a Vernon (California) dal 1996 e, dal 1999, a valle di una turbina a gas Solar Taurus 60 da 5 MWe. I valori ottenuti sono pari a circa 6 mg/m³ di NO_x.

Sono poi disponibili dati di funzionamento su due impianti pilota su turbine da 200 kW che hanno accumulato circa 21000 ore di funzionamento complessivo da 1996, con limiti di emissioni di NO_x fino a 2.5 mg/m³.

L'impianto di Vernon è stato indicato da EPA USA come il LAER (Low Achievable Emission Rate) per le turbine a gas.

Tuttavia, pur eliminando i problemi connessi al trascinarsi di ammoniaca nei fumi, secondo anche EPRI, il sistema presenta alcuni svantaggi. In particolare il sistema presenta elevati costi di investimento, elevato incremento delle dimensioni della caldaia (anche rispetto al SCR), elevata complessità ed elevati costi operativi (vapore, metano, aria compressa, energia elettrica).

Inoltre sono state notate, secondo EPRI, emissioni di H₂S per funzionamento a temperature inferiori a 245°C e gradualmente innalzamenti dei valori di NO_x in

esercizio che richiedono fermate di 2-3 giorni ogni 3-6 mesi di esercizio per rimuovere e rigenerare i moduli di assorbimento.

La complessità del sistema rende problematica l'applicazione su macchine di grossa taglia, per la difficoltà di garantire la tenuta di serrande in funzionamento ciclico e per le dimensioni dei catalizzatori richiesti.

3. Confronto fra le tecnologie commercialmente disponibili

Sulla base dello stato dell'arte descritto nei capitoli precedenti, si può concludere che ad oggi i sistemi sviluppati a livello commerciale per il controllo delle emissioni di ossidi di azoto sono rappresentati dalla tecnologia DLN che permette il controllo della produzione già nella camera di combustione e dalla tecnologia di abbattimento nei fumi di tipo SCR.

Le altre applicazioni sono da ritenersi ad oggi prototipali o disponibili su piccola scala, pertanto non sono disponibili per un'applicazione industriale su larga scala.

Nel confronto fra le due tecnologie oggi disponibili si evidenzia che la comparazione dovrebbe essere riferita all'emissione nei fumi di una quantità equivalente di Azoto reattivo (in forma Ammoniacale o in forma di Ossidi di Azoto).

Con lo stadio attuale di sviluppo della tecnologia DLN proporre l'uso della tecnologia SCR per ottenere un limite emissivo equivalente in termini di Azoto reattivo ($\text{NO}_x + \text{NH}_3$) non è giustificabile in quanto comporta un incremento della complessità impiantistica, una riduzione dell'efficienza del ciclo combinato ed un incremento dei costi di esercizio oltre all'incremento dei rischi per la sicurezza legati all'uso di ammoniaca.

Una ulteriore riduzione delle emissioni attraverso la tecnologia SCR, tenuto conto delle caratteristiche esponenziali del processo e dell'inevitabile emissione di slip di NH_3 nei fumi, determina incrementi esponenziali degli ingombri e dei costi a fronte di valori di emissione che saranno raggiunti e superati nel medio periodo dalle tecnologie DLN, energeticamente più efficienti e complessivamente a minor impatto ambientale.

4. Conclusioni

Dalle considerazioni sopra riportate si evince che la tecnologia DLN utilizzata per il progetto allo scopo di minimizzare le emissioni in atmosfera, rappresenta la migliore scelta tecnologica.

Parallelamente all'evoluzione della tecnologia DLN, interventi di miglioramento potranno essere programmati in base alle prestazioni effettivamente ottenute e realizzati in corrispondenza delle attività di manutenzione generale, che in relazione alla tipologia di macchina prescelta, possono avere intervalli nell'ordine delle 24000-48000 ore di funzionamento.