



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

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

A.A 2022/2023

Sessione di Laurea: 17 luglio 2023

**Prove e analisi di laboratorio per
l'assorbimento di sostanze acide HCl
nei fumi in uscita dagli impianti
industriali**

Relatrice:

Prof.ssa Ing. Deborah Panepinto

Correlatori:

Prof.ssa Ing. Mariachiara Zanetti

Ing. Marco Ravina

Candidato:

Edoardo Marotta (288496)

Sommario

Introduzione	4
Acido cloridrico	5
Proprietà chimico-fisiche	5
Descrizione dei Cicli antropici e naturali che coinvolgono Cl/HCl	9
Impieghi	11
Salute e sicurezza	12
Gli effetti e impatti locali e globali delle emissioni di HCl	13
Distribuzioni spaziali	16
Variazione temporale e fattori trainanti.	16
Confronto con gli andamenti delle emissioni di altri processi di altri precursori di aerosol.....	18
Implicazioni atmosferiche	19
Processi, Tecnologie e Sistemi di Abbattimento HCl.....	19
Dry Scrubber	20
Processo di depurazione a secco (Dry Scrubbing)	23
Duct sorbent injection (DSI).	24
Descrizione delle BAT attualmente disponibili.....	26
Le tecniche per prevenire e ridurre le emissioni HCl considerate per la determinazione delle BAT per i grandi impianti di combustione e impianti di incenerimento rifiuti.	27
Combustione di combustibili solidi	30
Conclusioni sulle BAT.....	37
Calce Idrata.....	41
Proprietà fisico-chimiche.....	41
Usi e impieghi	41
Rischi e sicurezza	42
Etichettatura	42
Principali sintomi ed effetti	43
Manipolazione e stoccaggio	43
Limiti e parametri di esposizione.....	43
Calce idrata impiegata come agente sorbente.....	43
Reattività e affinità	44
Fattore stechiometrico	44
Importanza della superficie delle particelle	46
Superficie e porosità interna	46
Prove ed Analisi	47

Analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy).....	47
Analisi XRD (x Ray diffraction)	51
Prove di Assorbimento	53
Metodologia e processo	53
Impianto	56
Risultati.....	58
Risultati Analisi al SEM prima delle prove di assorbimento	58
Risultati analisi SEM dei campioni reagiti.....	78
Risultati Analisi XRD.....	81
Risultati delle prove di assorbimento.....	86
Temperatura Ambiente.....	86
Risultati prove assorbimento a 150 °C	88
Risultati Prove sui Reagiti	93
Conclusioni	95
Ringraziamenti.....	97
Riferimenti.....	98

Introduzione

Le caratteristiche della troposfera; come la capacità di ossidazione, l'equilibrio di assorbimento dell'acqua da parte dell'aerosol, l'acidità e la sua tossicità verso la salute umana, sono fortemente alterate dalle emissioni di acido cloridrico originate dalle attività antropiche. È di primaria importanza intervenire con azioni di prevenzione e protezione a tutela dell'ambiente e della salute umana sia a livello tecnico che strategico/legislativo.

In ambito ecologico, la calce idrata può essere impiegata nel trattamento di acque, fanghi, processi chimici e nell'abbattimento dei gas acidi presenti nei fumi di emissione. Numerose sono le aziende che sono interessate a studiarne le proprietà per la realizzazione di prodotti da impiegare in questo settore.

In questa tesi vengono trattate le tematiche e le tecnologie legate all'abbattimento dell'acido cloridrico in riferimento alla letteratura e allo stato dell'arte; conseguentemente si riportano i risultati di prove di assorbimento di acido cloridrico eseguite in laboratorio. Le prove in laboratorio hanno l'obiettivo di confrontare la capacità di differenti prodotti di calce idrata (cinque campioni) ad assorbire acido cloridrico.

In particolare, la tesi è strutturata da una prima parte dove si descrivono i processi che coinvolgono l'acido cloridrico, le sue caratteristiche chimico-fisiche e gli effetti che causa su ambiente e salute umana; da una seconda parte nella quale si analizzano le tecniche ad oggi disponibili per l'abbattimento dei gas acidi e in particolare dell'acido cloridrico. Infine, vengono descritte le prove con i relativi risultati, effettuate sui cinque campioni analizzati.

Le prove a cui sono stati sottoposti i cinque campioni sono: analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM), analisi di diffrazione a raggi X, prove di assorbimento su impianto sperimentale e analisi sui campioni reagiti.

Le analisi al microscopio elettronico a scansione SEM permettono di caratterizzare l'aspetto di ogni campione per fornire informazioni sulle specie chimiche presenti e di individuare grossolanamente le strutture presenti nel campione.

Le analisi di diffrazione a raggi X permettono invece di individuare le fasi presenti, confrontando gli spettri dei campioni con quelli salvati in libreria dei composti chimici noti, e attraverso il metodo Rietveld di stimare una quantitativa indicativa dei composti individuati nei campioni.

Le prove di assorbimento consistono nell' esporre i campioni a una miscela di acido cloridrico su un impianto sperimentale, misurando la concentrazione di cloruri disciolta nell'assorbitore a valle del campione. La misura della concentrazione nell'assorbitore viene eseguita tramite cromatografo ionico e da essa, attraverso un bilancio di massa, si stima la quantità di cloro trattenuta dal campione. Le prove hanno l'obiettivo di confrontare la capacità di assorbimento dei diversi campioni e, ripetendo le prove riscaldando il sistema, valutare l'effetto della temperatura.

Le prove sui campioni reagiti hanno l'obiettivo di confermare la quantità di cloro assorbito dal campione stimata attraverso il bilancio di massa. La prova è svolta miscelando il campione reagito con acqua ultrapura e dopo un periodo di agitazione della soluzione, si misura la concentrazione dei cloruri con cromatografo ionico.

Anche la realizzazione dell'impianto sperimentale fa parte degli obiettivi di questa tesi. L'impianto sperimentale deve simulare le condizioni che si riscontrano in un sistema DSI (Duct Injection Sorbent), nello specifico quando l'agente sorbente, in questo caso la calce idrata, viene trattenuto dal filtro a maniche e reagisce con il gas acido (HCl).

Acido cloridrico

Proprietà chimico-fisiche

L'acido cloridrico è un idracido con formula bruta HCl. È un acido minerale forte, infatti, si dissocia completamente quando è in soluzione acquosa e ogni sua molecola dissociata libera uno ione di idrogeno. È il componente principale del succo gastrico, ed è ampiamente utilizzato nei processi industriali.

In soluzione acquosa l'acido cloridrico deve essere maneggiato con precauzione e in sicurezza in quanto è un liquido altamente corrosivo. A temperatura ambiente è allo stato gassoso, incolore, con odore e azione irritante.

In seguito, vengono riportate i parametri fisici relativi all'acido cloridrico.

Il calore specifico dell'acido cloridrico c_p in stato liquido è legato alla temperatura con la funzione riportata in *figura 1*.

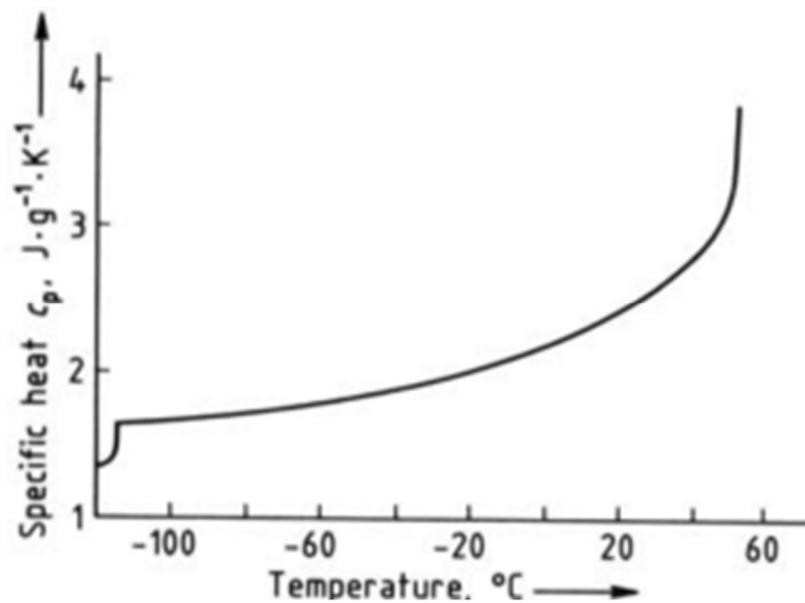


Figura 1: Calore specifico c_p dell'acido cloridrico in forma liquida [1]

In *figura 2* invece si riporta la tensione superficiale γ e la viscosità dinamica η in funzione della temperatura.

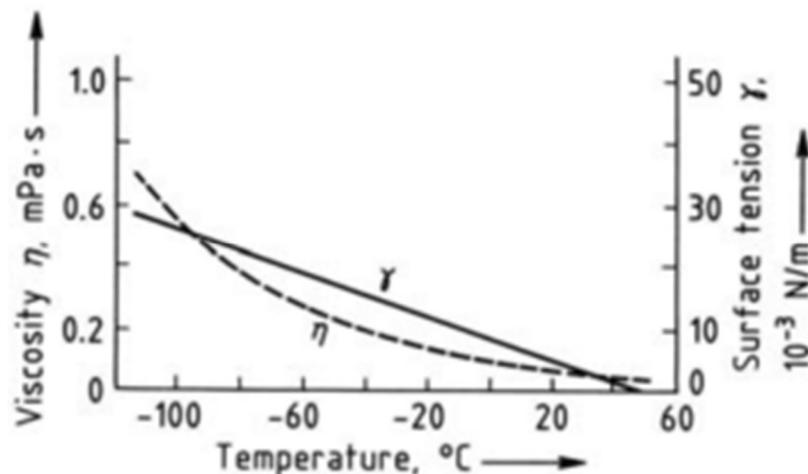


Figura 2 Tensione superficiale γ e viscosità dinamica η dell'acido cloridrico liquido [1]

La densità è caratterizzata dal grafico riportato in *figura 3* dove si visualizza l'andamento in funzione della temperatura.

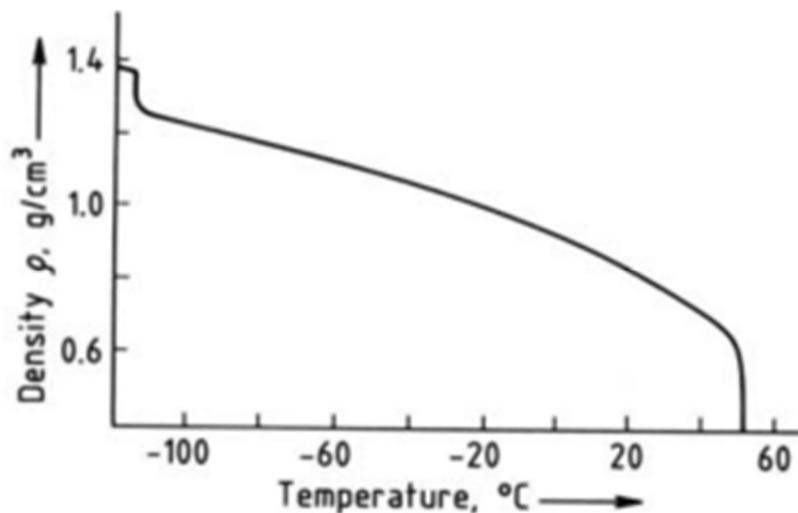


Figura 3: Densità acido cloridrico liquido in funzione della temperatura [1]

Per quanto riguarda la conducibilità termica λ si fa riferimento al grafico in *figura 4*.

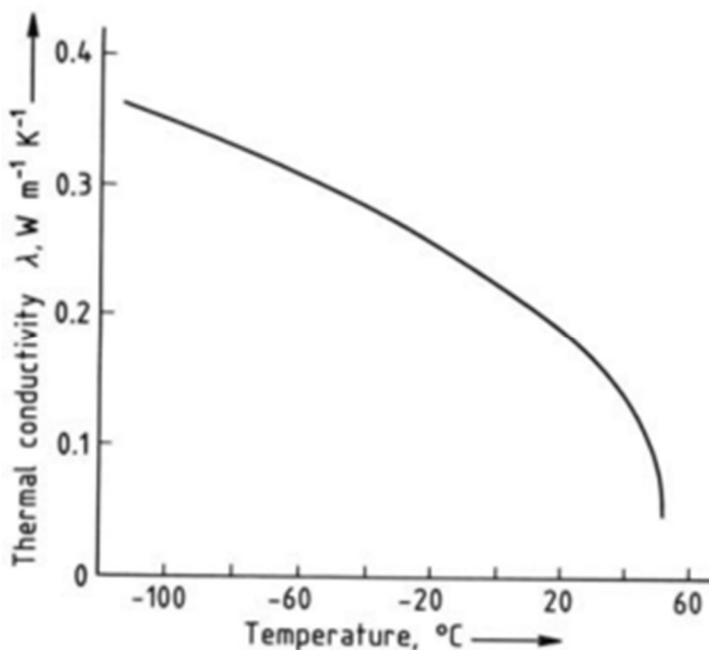


Figura 4 Conducibilità termica dell'acido cloridrico liquido in funzione della temperatura [1].

L'acido cloridrico termicamente è stabile fino a 1500 °C, per avere una dissociazione significativa occorre superare questa temperatura. L'acido cloridrico secco non è molto reattivo se non in presenza di catalizzatori. Al contrario una soluzione di acido cloridrico in un solvente polare è un forte acido e dunque un forte reagente. L'acido clorico di discioglie rapidamente nell'acqua. La reazione libera molta energia l'entalpia molare parziale della soluzione $\Delta_{sol} H_{HCl}$:

$$\Delta_{sol} H_{HCl} = \left(\frac{\partial \Delta_{sol} H_{HCl}}{\partial n_{HCl}} \right)_{p, T, n_{H_2O}}$$

E l'entalpia parziale della diluizione:

$$\Delta_{dil}H_{HCl} = \left(\frac{\partial \Delta_{sol}H_{HCl}}{\partial n_{H_2O}} \right)_{p,T,n_{HCl}}$$

Vengono mostrate in figura 5.

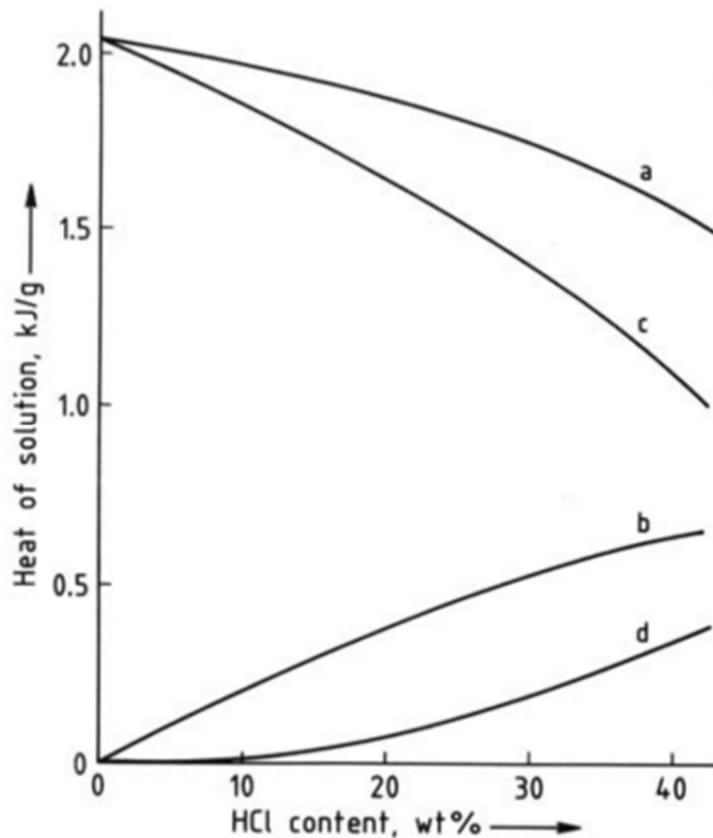


Figura 5 Calore della soluzione a 25°C in sistema HCl-H₂O a) Entalpia totale della diluizione $\Delta_{sol}H_{HCl}$, in kilojoules per grammo di acido cloridrico; b) Entalpia totale della soluzione in kilojoules per grammo di soluzione; c) Entalpia molare parziale di soluzione $\Delta_{sol}H_{HCl}$ d) Entalpia di diluizione $\Delta_{dil}H_{HCl}$ [1].

L'acido cloridrico è un acido forte e molto aggressivo, in grado di attaccare la maggior parte dei metalli industriali. È sempre necessario che i metalli siano protetti da un rivestimento non metallico appropriato impiegare materiali non metallici. Il tantalio o il nickel ad alta resistenza sono i metalli che potrebbero essere impiegati a contatto con l'acido cloridrico.

In questo paragrafo verrà descritto il sistema H₂O-HCl in quanto, come verrà descritto nel sotto capitolo *Impianto*, nelle prove di assorbimento eseguite è stato utilizzato un assorbitore con acqua per intercettare l'acido cloridrico a valle del reattore.

In questo sistema per basse temperature si formano quattro fasi solide: HCl · H₂O (melting point (mp)-15.4°C), HCl · 2H₂O (mp -18°C), HCl · 3H₂O (mp-25°C), and HCl · 6H₂O (mp-70°C). A temperature maggiori invece le proprietà maggiormente determinanti sono la solubilità del gas acido nell'acqua e la pressione parziale del cloruro di idrogeno e acqua sopra l'acido cloridrico al variare delle concentrazioni e temperature, queste relazioni vengono rappresentate nel diagramma in figura 10. Il quale ha una grande rilevanza per riferirsi alle condizioni di assorbimento e desorbimento dell'acido cloridrico. In particolare, per temperature inferiori a 100°C e valori di pressione minori a 0.2 Mpa [1].

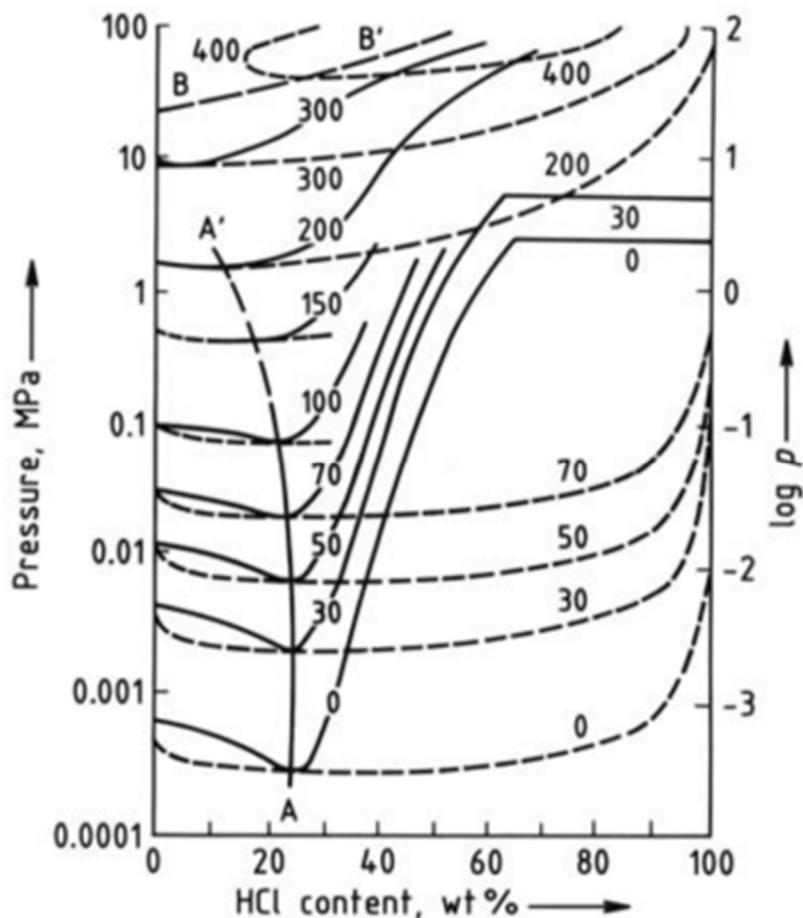


Figura 6: Diagramma gas-liquido nel sistema HCl-H₂O per ogni isoterma. La curva A-A' connette i punti azeotropici; mentre la curva B-B' è la curva di segregazione sotto il punto critico dell'acqua B (374°C, 21.43 MPa) [1].

Il sistema ha un minimo di pressione di vapore la cui posizione slitta per concentrazioni più basse e al crescere della pressione e temperatura. Nell' azeotropo, boiling point (bp) 108.6 °C, contiene 20.4% di acido cloridrico. In condizioni di concentrazioni più basse il vapore ha un contenuto maggiore di acqua rispetto alla fase liquida con cui è in equilibrio. Quindi al di sotto del punto zeotropico non è possibile isolare acido cloridrico per distillazione, per concentrazioni superiori invece è possibile farlo. L'acido cloridrico in fase gassosa è in equilibrio con una percentuale wt maggiore di 35%. È importante impedire la condensazione dell'acido cloridrico acquoso, che potrebbe responsabile di corrosione e metalli; per questo motivo è necessario mantenere il contenuto di umidità bassa. A pressioni alte e temperature basse il contenuto di umidità permesso deve essere sempre inferiore [1].

La densità dell'acido cloridrico acquoso per temperature comprese tra 0-100°C sono inserite nella *tabella 1* seguente:

Tabella 1 densità acido cloridrico acquoso in funzione della concentrazione e della temperatura [1].

HCl wt %	Densità g/m ³						
	0	10	20	30	50	75	100
5	1.0266	1.0253	1.0230	1.0200	1.0120	0.9993	0.9841
10	1.0521	1.0501	1.0473	1.0440	1.0359	1.0234	1.0090
20	1.1065	1.1022	1.0979	1.0933	1.0839	1.0711	1.0575
30	1.1611	1.1551	1.1433	1.1433	1.1318	1.1175	1.1030
35	1.1875	1.1805	1.1738	1.1671	1.1540	1.1379	1.1220
T °C	0	10	20	30	50	75	100

Il calore specifico c_p decresce all'aumentare della concentrazione HCl wt. In *tabella 2* si mostrano alcuni valori a 20 °C.

Tabella 2: Calore specifico c_p [1]

HCl wt%	16	20	24	28	32	36	40
c_p J/(g K)	3.11	2.93	2.78	2.65	2.55	2.47	2.4

La viscosità η è significativamente maggiore rispetto all'acqua pura. Per una soluzione con 10% wt di acido, la viscosità riporta i seguenti valori in funzione della temperatura T *tabella 3*

Tabella 3: viscosità η in funzione della temperatura per wt 10% [1]

T °C	0	10	20
η mPa s		1.89	1.45
			1.16

Mentre in funzione della concentrazione HCl wt a 20°C la viscosità η varia come indicato dalla *tabella 4*:

Tabella 4: viscosità η in funzione del contenuto HCl wt a 20 °C [1].

HCl wt%	10	20	30
η mPa s	1.16	1.36	1.70

Per quanto riguarda la conducibilità termica è considerevolmente inferiore a quella dell'acqua; 4.6×10^{-5} W/m K (30%wt, 30 °C), contro 6.18×10^{-5} W/m K dell'acqua [1].

Descrizione dei Cicli antropici e naturali che coinvolgono Cl/HCl

L'acido cloridrico venne scoperto nel IX secolo ottenuto mescolando salgemma NaCl e vetriolo verde H₂SO₄ in soluzione acquosa [2].

Nel periodo della rivoluzione industriale crebbe la domanda di sostanze alcaline e di carbonato di sodio. Quest'ultimo si otteneva attraverso il processo Leblanc che implica la produzione di acido cloridrico. Essendo l'acido cloridrico molto richiesto, è nata così l'esigenza da parte dei produttori di recuperare tale sostanza per impedirne la sua dispersione in atmosfera.

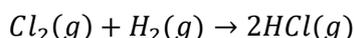
L'impiego dell'acido cloridrico ebbe una notevole rilevanza nel momento in cui si avviarono le attività di trattamento di sostanze organiche per la produzione di composti sintetici, es. cloruro di vinile e cloruro di polivinile, o per la produzione di gelatine o per il trattamento del cuoio.

Nel XX secolo il processo di Leblanc per ottenere il carbonato di sodio fu sostituito dal processo Solvay per motivi economici, ma in questo caso non è prevista la generazione di acido cloridrico come sottoprodotto. Per questo motivo la produzione di acido cloridrico diminuì notevolmente costringendo gli industriali a investire nella sua produzione per soddisfare la richiesta industriale.

Annualmente si stima una produzione di acido cloridrico di circa 20 milioni di tonnellate[3]. In base alla disponibilità dei reagenti, alla necessità dei sottoprodotti e alla purezza di HCl che si vuole ottenere, esistono diversi processi per la sua produzione, i principali sono:

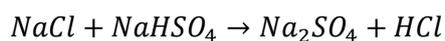
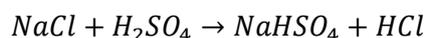
- Recupero dall'industria organica;
- Reazione di spostamento di NaCl con acido solforico;
- Processo Hargreaves;
- Sintesi diretta dagli elementi.

La Sintesi Diretta consiste nella reazione diretta tra cloro Cl_2 e idrogeno H_2 allo stato gassoso. È il processo più scelto in quanto permette di ottenere un elevato grado di purezza [4]. La reazione essendo fortemente esotermica può essere esplosiva con la necessità della presenza di assorbitori di calore molto efficienti all'interno dell'impianto di produzione. Inoltre, i reagenti impiegati sono caratterizzati da costi elevati. I reagenti possono essere ottenuti per esempio sottoponendo una soluzione salina $NaCl$ a elettrolisi, ottenendo anche idrossido di sodio diluito e idrogeno. Successivamente si fanno reagire il cloro e l'idrogeno ottenuti in modo da formare HCl allo stato gassoso.

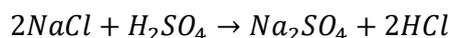


L'acido cloridrico che si forma non può essere commercializzato in forma gassosa ma viene disciolto in acqua distillata per ottenere HCl in soluzione acquosa, regolando la concentrazione in base alle necessità attraverso diluizione.

Reazione di spostamento di $NaCl$ con acido solforico, tale processo faceva parte del processo di Leblanc per la produzione di solfato di sodio. La reazione è composta da due stadi, il primo a una temperatura intorno ai 150-250 °C, e il secondo invece a 500-600 °C [4]:

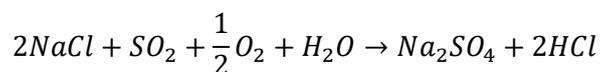


Risulta quindi la seguente reazione globale:



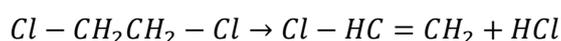
Entrambe le reazioni hanno equilibrio spostato verso destra in quanto HCl prodotto si allontana. I due stadi a diverse temperature sono necessari siccome inizialmente la forza dell'acido utilizzato è comparabile a quella del cloridrico e quindi sufficiente una temperatura relativamente bassa. Successivamente è necessario incrementare la temperatura a causa della elevata debolezza dell'idrogeno solfato di sodio rispetto al solforico e al cloridrico. In questo modo si riescono ad ottenere un buon grado di purezza. Questo processo però non si può applicare a scala industriale perché risulta economicamente non sostenibile essendo l'acido solforico più oneroso rispetto all'acido cloridrico.

Processo Hargreaves è simile al processo descritto precedentemente, si fa reagire in questo caso il cloruro di sodio e il diossido di zolfo, aria e acqua come rappresentato nella seguente reazione:

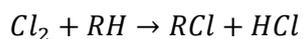


La convenienza del metodo consiste nella disponibilità di $NaCl$ e alla richiesta di solfato di sodio, impiegato nella produzione di carta e vetro.

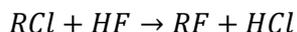
Recupero da processi di sintesi organica. Questo processo è stato ampiamente adoperato con lo sviluppo dell'industria chimica organica che impiega cloro nella sintesi di polimeri dove è prevista la formazione di acido cloridrico come sottoprodotto. Questa modalità di produzione rappresenta la fonte del 90 % di HCl in commercio. Acido cloridrico deriva principalmente dal trattamento di composti organici clorurati o fluorati come teflon e freon. Durante la reazione, l'atomo di idrogeno del composto organico è sostituito da un atomo di cloro di una molecola e va a ricombinarsi con l'altro atomo di cloro formando acido cloridrico. Ad esempio, per produrre cloruro di vinile si sottopone a pirolisi dell'1,2-dicloroetano e come prodotto della reazione si ottiene anche l'acido cloridrico.



Un secondo esempio è la clorurazione di alcani [1].



Anche nello scambio di cloruri alchilici con acido fluoridrico permette la sostituzione dell'atomo di fluoro dell'acido fluoridrico con l'atomo di cloro portando alla formazione di una molecola di HCl.



Attraverso queste reazioni però il livello di purezza è relativamente inferiore, in quanto l'acido cloridrico può essere contaminato da cloro non reagito, composti organici clorurati o da residui di catalizzatori. Anche in questo caso il cloruro di idrogeno allo stato gassoso viene disciolto in acqua alla concentrazione voluta.

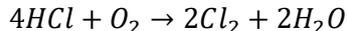
Impieghi

L'acido cloridrico è ampiamente impiegato in numerosi processi industriali. In base all'applicazione l'acido cloridrico è caratterizzato da qualità differenti. È utilizzato ad esempio nel trattamento di minerali di fosfati grezzi, nei processi all'interno della industria organica come reagente o sottoprodotto, nel decapaggio e nel trattamento delle superfici metalliche.

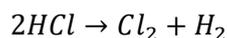
Ha inoltre un ruolo importante nell'analisi chimica, infatti nelle analisi qualitative permette il rilevamento di ioni di argento, piombo e mercurio. È il titolante maggiormente adoperato per le misure di alcalinità.

A partire dall'acido cloridrico si possono ottenere diversi composti inorganici come Cloro, Diossido di cloro, Sali.

Il **cloro** inizialmente si ricavava attraverso l'ossidazione sotto pressione dell'acido cloridrico con catalizzatori a base di azoto attraverso la reazione:



Attualmente questo processo raramente utilizzato a livello industriale. Si preferisce l'elettrolisi dell'acido cloridrico[5]:



Applicando una differenza di potenziale di 2 V si utilizza una cella elettrolitica con membrana in cloruro di polivinile ed elettrodi in grafite. L'acido cloridrico solitamente proviene dai recuperi dalle attività dell'industrie di composti organici, assorbendolo in modo adiabatico in soluzioni diluite e il calore generato viene sfruttato per eliminare i composti organici volatili presenti[5].

Diossido di cloro viene formato dalla reazione tra clorato di sodio e acido cloridrico come descritto nella seguente reazione:

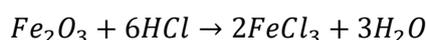


È possibile che si verifichi la reazione parassita:



In questo caso la resa della reazione viene fortemente compromessa, si può minimizzare il suo effetto mediante diluizione. Le rese degli impianti industriali sono all'incirca del 90% [5].

Anche molti **Sali** possono essere prodotti a partire dall'acido cloridrico attraverso reazioni acido-base in modo da ricavare diversi cloruri, come il cloruro di ferro e il cloruro di alluminio impiegati per la depurazione delle acque.

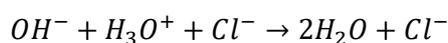


Inoltre, il cloruro di ferro e di alluminio vengono utilizzati come agenti coagulanti, per la potabilizzazione dell'acqua e nell'industria cartaria.

Per quanto riguarda la **produzione di composti organici** l'acido cloridrico è utilizzato per prodotti come il cloruro di vinile per la sintesi del PVC. Le aziende per tale fine producono in sede acido cloridrico senza dover acquistarlo esternamente. Altri composti organici che necessitano di acido cloridrico bisfenolo A, per la sintesi dei policarbonati, il carbone attivo e acido ascorbico, ma anche molti prodotti farmaceutici.

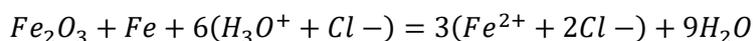
L'acido cloridrico ha un importante ruolo nella **rigenerazione degli scambiatori di ioni**; infatti, è caratterizzato da un'alta qualità di prestazione nella rigenerazione di resine a scambio ionico. Lo scambio dei cationi viene utilizzato per eliminare ioni come Na^+ o Ca^{2+} da soluzione acqua per produrre acqua demineralizzata. Le resine scambiatrici di ioni e l'acqua demineralizzata sono usati in moltissimi processi nell'industria chimica, potabilizzazione dell'acqua e nell'industria agroalimentare.

Per **regolare, l'acidità** e quindi il pH delle soluzioni acquose è comunemente utilizzato l'acido cloridrico.

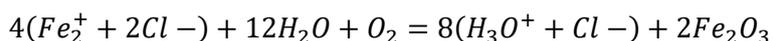


Nei settori industriali che richiede un elevato grado di purezza, come farmaceutiche e agroalimentari, il controllo del pH dell'acqua viene effettuato con acido cloridrico originato da sintesi diretta di altissima qualità. In altri ambiti industriali dove si impiega un acido cloridrico con un livello di purezza inferiore, anche per neutralizzare le acque reflue o nel trattamento delle acque di piscina.

Decapaggio dell'acciaio. Nel trattamento delle superfici dei metalli è essenziale le fasi di decapaggio in modo particolare per l'acciaio in modo da eliminare la pellicola di ossido prima di passare alle fasi di estrusione, galvanizzazione e le altre lavorazioni. È reagente preferito in questa operazione è l'acido cloridrico di media qualità (18%).



L'industria metallurgica ha elaborato un processo di rigenerazione dell'acido cloridrico in modo da riutilizzarlo nello stesso processo del decapaggio; il processo più noto è il Dependeg.



L'acido cloridrico entra così in un circuito chiuso e non è più necessario acquistarlo. Inoltre, l'ossido ferrico rappresenta un sottoprodotto di alta qualità per i processi che coinvolgono l'altoforno.

In ambito delle **pulizie**, si impiega l'acido cloridrico nella pulizia nei cantieri dopo la messa in posa di pavimentazioni resistenti agli acidi con il fine di eliminare tracce di cemento e stucco; oppure nella rimozione di residui calcarei nei servizi igienici. Anche per la pulizia di pietre viene spesso utilizzato.

Salute e sicurezza

L'acido cloridrico è un prodotto altamente corrosivo e pericoloso e va maneggiato con estrema cura e attenzione. Il personale deve essere adeguatamente formato alla sua manipolazione e deve sempre indossare i dispositivi di protezione adeguati quando lavora in prossimità di esso. E tutti gli utenti che si interfacciano con l'acido cloridrico devono leggere e comprendere la Scheda di Sicurezza (SDS).

L'acido cloridrico è molto corrosivo per la pelle e le mucose e può causare gravi ustioni su qualsiasi parte del corpo. Le cornee degli occhi non particolarmente sensibili all'acido cloridrico e la sua esposizione causa gravi irritazioni. Se gli occhi non vengono immediatamente e adeguatamente lavati con acqua può avvenire un'alterazione parziale o totale della vista o la cecità[6].

È raccomandato che tutti i dipendenti impieghino indumenti impermeabili agli acidi, guanti, stivali, occhiali a prova di schizzi e le altre protezioni necessarie per prevenire qualsiasi contatto tra l'acido e la pelle.

I materiali che garantiscono una adeguata protezione sono:

- Nitrile;
- Neoprene;
- Cloruro di polivinile PVC;
- Gomma butilica;
- Responder®;
- Trelchem®;
- Tychem®.

Quando c'è la possibilità di spruzzi liquidi, si deve ricorrere a schermi facciali per aumentare la protezione fornita dagli occhiali ma non possono essere sostituiti da questi dispositivi di sicurezza.

Per concentrazioni di 0.3 ppm possono essere percepite dall'olfatto, mentre concentrazioni superiori a 5 ppm sono motivo di disagio[6].

L'OSHA (Safety and health at work) ha stabilito il limite massimo di 5 ppm per l'esposizione di HCl dei dipendenti. Invece il limite di esposizione professionale TLV® 2 ppm[6].

Gli effetti e impatti locali e globali delle emissioni di HCl

l'acido cloridrico rientra tra gli inquinanti atmosferici e per la salute umana risulta essere dannoso. La sua pericolosità è dovuta al suo grado di corrosività che può aggredire gli organi e le vie respiratorie [7].

I principali effetti sono bruciore al sistema respiratorio e agli occhi se l'esposizione è breve, mentre per una esposizione prolungata possono verificarsi tosse, insufficienza respiratoria, irritazione bronchiale, erosione dentale ed eruzioni cutanee [8].

Il cloro è un elemento chimico appartenente al gruppo degli alogeni, con numero atomico 17. È caratterizzato da un'alta affinità elettronica ed un'elevata elettronegatività, al terzo posto nella scala di Pauling dopo ossigeno e fluoro. I lunghi tempi di residenza nei corpi idrici sono dovuti all'alta solubilità di questo elemento, infatti, gli oceani rappresentano il più grande deposito di cloro sulla terra. Nella crosta terrestre il cloro è maggiormente presente nelle rocce sedimentarie di origine evaporitica e nei suoli in zone aride contribuisce ai fenomeni di desertificazione [9].

La combustione del carbone e l'incenerimento di rifiuti costituiscono le principali sorgenti di emissioni di HCl e Cl₂. In troposfera HCl può essere ossidato dai radicali OH e generare dai radicali Cl; mentre Cl₂ essendo foto sensibile agli UV attraverso fotolisi può rilasciare radicali Cl. In presenza di vapore acqueo le particelle di gas favoriscono la formazione di particolato di Cl⁻ che con gli ossidi di azoto reagiscono impattando sulla concentrazione di ozono. In base allo stato di ossidazione dell'ossido di azoto avviene il rilascio di radicali Cl durante il giorno. Inoltre, si possono verificare reazioni tra NO₂ e Cl⁻ responsabili della formazione di cloruro di nitrosile (ClNO), mentre NO₃ e Cl⁻ rilasciano direttamente radicali Cl [7].

L'atomo di cloro è dunque un radicale fortemente reattivo che all'interno della troposfera ha un ruolo determinante nelle reazioni di ossidazione avente un comportamento simile al radicale ossidrile OH. Inoltre, il radicale Cl⁻ è in grado di degradare i composti organici volatili COV alimentando la produzione di ozono superficiale.

La qualità dell'aria e le caratteristiche chimiche dell'atmosfera possono essere alterate dalle specie di cloro gassose e particellari presenti in troposfera [7]. L'acido cloridrico (HCl) e il cloruro particolato (pCl) ad esempio, condizionano l'assorbimento di acqua da parte degli aerosol e facilitano la formazione di nebbia e foschia attraverso processi di partizione gas-particelle. Il cloruro particolato reagisce con il pentossido di

azoto (N_2O_5) per formare diossido tetranitrogeno $ClNO_2$. La fotolisi del $ClNO_2$ rilascia radicali di cloro $Cl\cdot$, che ossida i composti organici VOCs influenzando la formazione di ozono e di aerosol organico secondario (SOA). Il ciclo degli alogeni e dei loro serbatoi può giocare un ruolo da catalizzatore per i processi di riduzione dell'azoto ($NO_x=NO+NO_2$) in acido nitrico (HNO_3) influenzando in modo significativo la capacità di ossidazione della troposfera.

Nel bilancio globale, la maggiore fonte di cloro gassoso sono i cloruri provenienti dall'aerosol di sale marino SSA. Le specie di Cl_y di origine marine tendenzialmente si depositano velocemente e non ci si aspetta accumuli in aree continentali. Ad ogni modo, si è osservata una produzione di $ClNO_2$ in regioni continentali del Nord America confrontabile con quella che avviene nelle zone costiere. Mentre in Cina le specie di cloro, secondo le osservazioni e i modelli, provengono principalmente da fonti antropiche. Come anche nella pianura Indogangetica e nelle carote di ghiaccio della Groenlandia si sono riscontrate elevate concentrazioni di cloro particolato e di $Cl\cdot$ sottolineando un eccesso di $Cl\cdot$ in aree continentali causato dalle emissioni di cloro di origine antropica [7].

Grazie ad alcuni studi sono stati realizzati degli inventari regionali delle emissioni di cloro da fonti antropiche sulla base di misure dei fattori di emissioni e stime delle attività industriali e la combustione dei rifiuti. A livello mondiale invece si fa riferimento al Reactive Chlorine Emission Inventory RCEI del 1990. L'inventario globale, a causa della sua scala grossolana, non permette di studiare la chimica del cloro su scale più piccole dove si esercitano gli impatti più importanti.

Nel 2014 sono state stimate emissioni di HCl e pCl rispettivamente di 2354 Gg Cl /anno e 2321 Gg Cl /anno portando a un'emissione totale di Cl di 4675 Gg Cl /anno.

Cina, India e Stati Uniti sono i tre paesi che emettono più HCl, le loro emissioni rappresentano il 42% rispetto al totale globale. Per quanto riguarda i pCl i maggior produttori sono India, Cina e Russia coprendo il 24% delle emissioni totali. *Figura 7.*

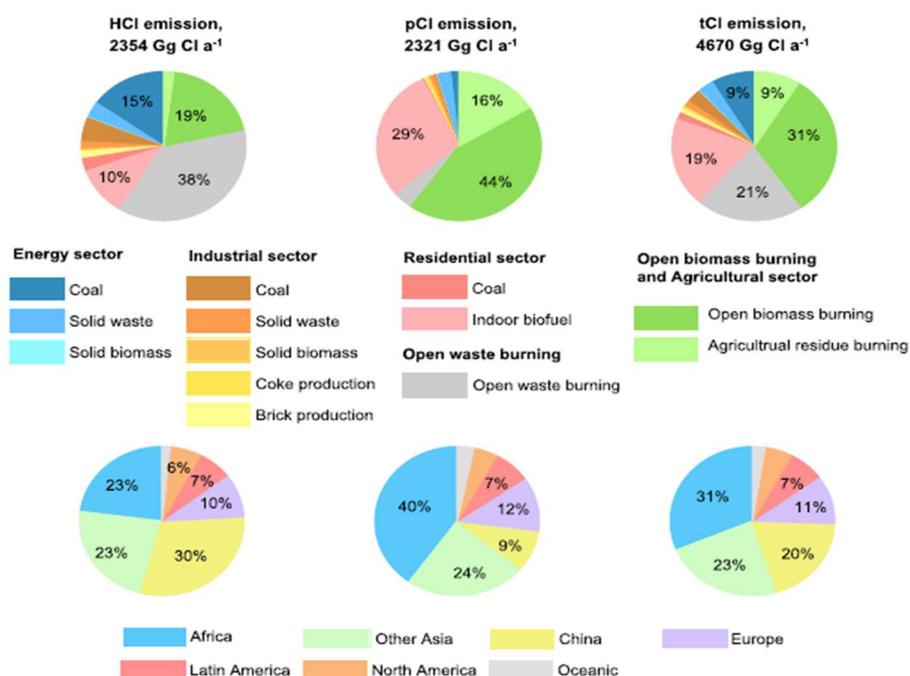


Figura 7: Distribuzione delle emissioni di HCl, pCl e tCl per sorgente (parte superiore) e per regione (parte inferiore) nel 2014 [7].

Si può osservare in figura 7 che le quantità di emissioni tra HCl e pCl siano comparabili, ma le fonti delle due specie sono diverse. Le emissioni di HCl sono originate principalmente dalla combustione a cielo aperto dei

rifiuti 38%, dalla combustione a cielo aperto della biomassa 19% e dai settori energetici 19% e residenziale 13%. Per quanto riguarda invece i tipi di combustibili principalmente sorgenti di emissioni di HCl sono i rifiuti (43%), la biomassa (32%) e il carbone (25%).

Diversamente, le emissioni di pCl derivano dalla combustione di biomassa all'aperto (44%) e dai settori residenziali (29%) e agricolo (16%). Il 90% delle emissioni pCl sono provengono dalla combustione di biomassa/biocarborante.

Queste differenze permettono di effettuare possibili implicazioni sulle tendenze future e le strategie di controllo. Probabilmente le emissioni di HCl diminuiranno in futuro siccome le principali fonti sono le centrali elettriche l'industria che saranno soggette a miglioramenti nell'abbattimento degli APCD. Al contrario il 93 % del pCl è emesso da combustione non controllata. Il maggior utilizzo di energie più pulite condurrà sicuramente ha una riduzione ulteriore delle emissioni tCl.

In *figura 2* si osserva la variazione delle sorgenti e la concentrazione delle emissioni a scala globale;

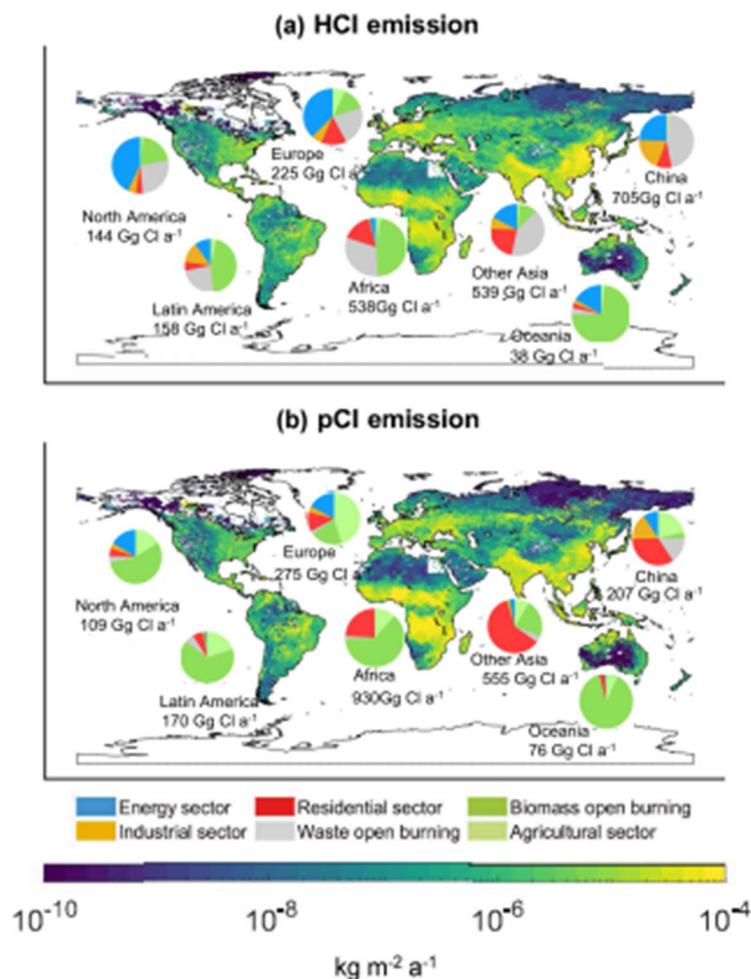


Figura 8: Distribuzione spaziale globale delle emissioni di HCl a) e pCl b)[7]

Distribuzioni spaziali.

In *figura 8* viene rappresentata la distribuzione spaziale globale relativa alle emissioni di HCl (in alto) e di pCl (in basso) nel 2014 a una risoluzione di 0.1°x 0.1°. A causa della mancanza di alcuni dati relativi alle attività di alcuni settori energetici le emissioni dei paesi africani potrebbero essere sottostimate.

Complessivamente le distribuzioni spaziali di HCl e pCl sono simili, tendenzialmente, le regioni in corrispondenza di elevate emissioni di HCl e pCl, come Asia orientale e meridionale, Europa e Stati Uniti orientali, sono anche caratterizzate da levate emissioni di altri inquinanti atmosferici, ad esempio, PM_{2.5}, CO₂, SO₂ e NO_x. Invece, in Africa e America Latina le aree con elevate emissioni di HCl e pCl presentano moderate emissioni di altri inquinanti; in questo caso le principali sorgenti di emissione sono costituite dalla combustione di biomassa che rappresentano il 50% [7].

A seconda della regione le principali sorgenti di HCl cambiano come si può osservare nei grafici presenti in *figura 8*.

Ad esempio, la combustione di rifiuti a cielo aperto costituisce la fonte principale di emissioni totali in Cina data dal 46 %. In Asia le emissioni di HCl hanno principalmente origine dalla combustione di rifiuti all'aperto 32%. Questo dato si può ricondurre al forte incremento della popolazione e l'economia in via di sviluppo peculiari di questi territori (Cina e India), che inducono una crescente produzione di rifiuti non raccolti che spesso vengono inceneriti a cielo aperto. Inoltre, in Cina le emissioni provenienti dal settore industriale incidono notevolmente a causa dei numerosi processi che richiedono la combustione di carbone come la produzione di mattoni (67%). Per quanto riguarda l'Europa, le fonti di emissione di HCl riguardano principalmente il settore energetico e la combustione dei rifiuti che rappresentano il 38 e il 23 % delle emissioni totali di HCl [7].

Nel settore energetico i principali tipi di combustibili responsabili delle emissioni sono il carbone (23%) e i rifiuti (14%). Nel Nord America le emissioni dovute al settore energetico risultano essere con un peso maggiore nelle emissioni totali di HCl in quanto la produzione di energia è fortemente legata alla combustione di carbone e all'incenerimento dei rifiuti [7].

Le emissioni di pCl sono correlate strettamente ai processi di combustione di biomassa e biocarburanti, tra cui la biomassa all'aperto 44%, la combustione di biocarburanti al chiuso 29% e combustione di residui agricoli 16%.

Nei vasti ambienti ricchi di vegetazione come savane, praterie, foreste latinoamericane e regioni boreali europee e asiatiche sono caratterizzate da elevate emissioni di pCl a causa della combustione di biomassa dovuta agli incendi che si verificano spesso in queste aree [7].

Dal settore residenziale le emissioni più elevate sono associate alle aree maggiormente popolate dei paesi in via di sviluppo, ad esempio, Cina orientale e India a causa delle dei processi di combustione di biocarburanti in ambienti chiusi rendendo probabilmente esposti direttamente i residenti [7].

Variazione temporale e fattori trainanti.

In *figura 9* si mostrano le serie storiche delle emissioni di HCl e pCl e Cl per origine e provenienza. Le emissioni globali di cloro sotto forma di HCl aumentano da 1786 Gg Cl /anno (dato relativo al 1960) fino a raggiungere un massimo di 2678 Gg Cl /anno nel 1990 e successivamente si osserva una decrescita fino a 2345 Gg Cl /anno nel 2014. In quanto alle emissioni globali di pCl, è stato registrato un contenuto aumento da 1915 a 2271 Gg Cl /anno a partire dal 1960 fino 1990, in questo periodo si può distinguere un picco nel 1998 causato dai numerosi incendi avvenuto in Indonesia avvenuto in quell'anno. Viene inoltre osservato che le emissioni HCl e pCl abbiano valori simili nel 1960 e nel 2014 ma le distribuzioni settoriali siano e regionali siano variate notevolmente.

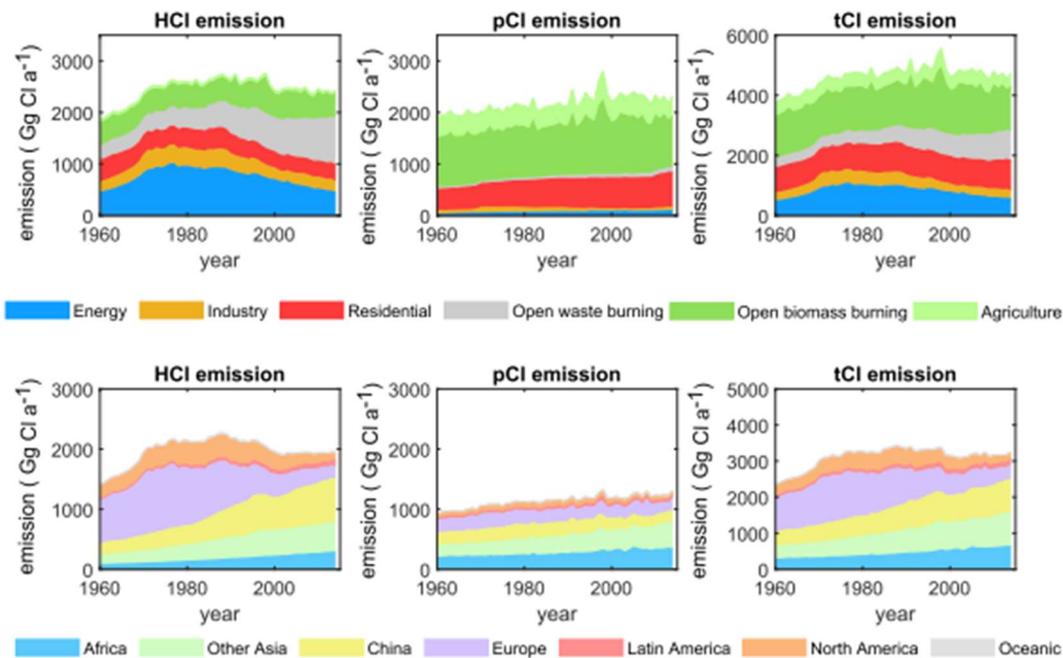


Figura 9: Variazioni temporali delle emissioni HCl, pCl e tCl per settore (parte superiore) e per regione (parte inferiore)[7].

Gli andamenti delle emissioni di HCl e pCl dipendono sostanzialmente dall'evoluzione ai processi energetici, industriale, residenziale e combustione di rifiuti a cielo aperto, mentre le emissioni originati dagli incendi e altre combustioni della biomassa oscillano intorno a un valore relativamente costante[7].

Inoltre, ulteriori fattori antropici che influenzano le variazioni nel tempo delle emissioni mostrano che la crescita economica e demografica è motivo dell'incremento delle emissioni di HCl e pCl. In realtà questi aumenti vengono comunque compensati dalla diminuzione dei fattori e dalle intensità di emissione, in particolare nella produzione di energia e nell'industria[7].

Il settore principale relativo alle emissioni di HCl è quello energetico durante gli anni 60 e 80 causate dal forte aumento dei consumi avvenuto in questo periodo generalmente ma soprattutto in Europa[7]. L'aumento delle emissioni così rapido del settore energetico è probabilmente dovuto al consumo crescente di combustibili fossili all'interno delle centrali elettriche dove l'intensità energetica e l'economia incisero fortemente in quel periodo.

Prima degli anni 80' la maggior parte dei paesi erano sprovvisti di sistemi di sistemi APCD (Air Pollution, Control, Device); infatti, si può osservare in *figura 9* in Europa una diminuzione delle emissioni di HCl nel settore energetico a partire dagli anni 90' grazie alla adozione di questi sistemi[7].

Per i Paesi in via di sviluppo, come la Cina, le emissioni di HCl del settore industriale sono caratterizzate da un picco negli anni 90' per l'alto consumo di carbone *figura 9*. Il settore residenziale invece è caratterizzato da emissioni relativamente costanti durante il periodo analizzato in quanto la riduzione di emissione relativa ai paesi europei viene compensata dall'aumento di emissioni da biocarburanti avvenuta nei paesi asiatici.

La crescita demografica e le economie in via di sviluppo originano un incremento della quantità dei rifiuti destinati all'incenerimento con conseguente aumento delle emissioni in tutte le regioni, questo aspetto probabilmente si verificherà anche in futuro. Sebbene il settore energetico presenti un andamento decrescente delle emissioni, nel settore residenziale l'utilizzo di biocombustibili per uso interno provoca una tendenza crescente.

Il comportamento delle emissioni di pCl sia per i settori energetici, industriali e combustione rifiuti qualitativamente è analogo a quello del HCl ma a livello quantitativo le variazioni sono molto inferiori *figura 9*. Sostanzialmente la combustione a cielo aperto della biomassa e i frequenti incendi e un leggero aumento da parte del settore residenziali. Infatti, la combustione di biocarburanti in ambienti chiusi costituisce la fonte principale del settore residenziale per le emissioni di pCl dai Paesi africani e asiatici. Durante il periodo analizzato si è verificato un aumento demografico e sviluppo della economia in questi territori che si correlano all'aumento di emissioni di pCl. In Cina dal 1990 hanno iniziato a diminuire, probabilmente per il sempre più frequente utilizzo di fonti di energia meno impattanti da parte delle famiglie. Per le altre regioni le emissioni di pCl sono molto più ridotte dove non viene impiegato biocarburante come Europa, America del Nord e Latina, e Oceania [7].

Confronto con gli andamenti delle emissioni di altri processi di altri precursori di aerosol.

Vengono valutati i principali inquinanti come SO₂, NO_x e NH₃ stimati addizionando le emissioni antropogeniche del Community Emissions Data System CEDS, la combustione di biomasse a cielo aperto e quella dei residui agricoli. *Figura 10*.

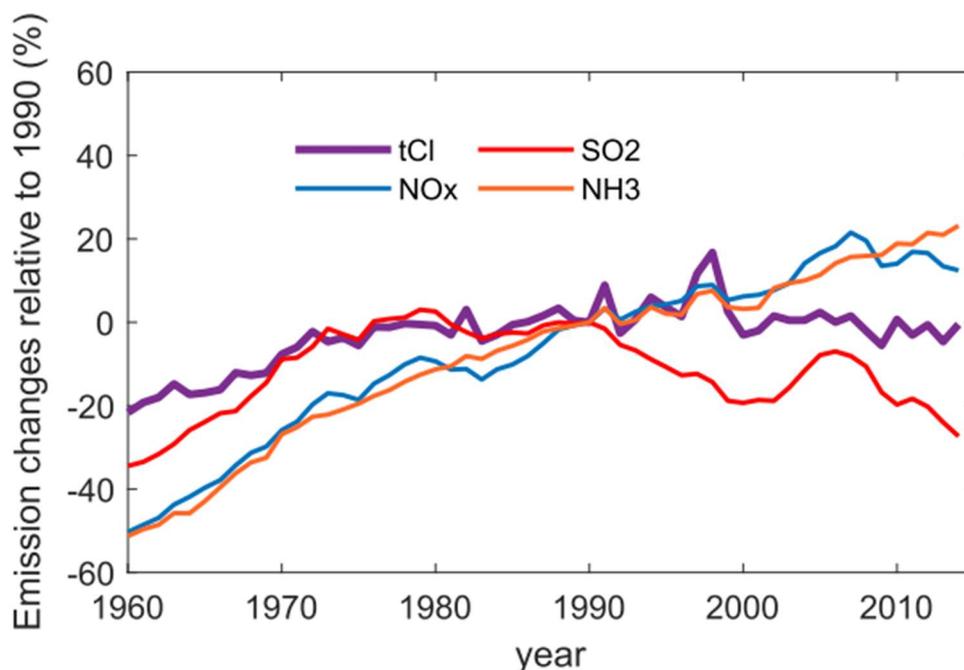


Figura 10 Andamenti temporali dei principali inquinanti atmosferici tra il 1960 e 2014. [7]

Questi inquinanti sono i principali componenti del aerosol inorganico [7]. Le emissioni di SO₂ come quelle di tCl nel periodo 1960-1990 aumentano per poi diminuire dal 1990 grazie all'adozione dei sistemi APCD nei settori energetico e industriale [10]. Il controllo delle emissioni di tCl risulta essere più impegnativo rispetto a quello del SO₂ in quanto per le emissioni di tCl un'ampia porzione è costituita dalla combustione di biomassa a cielo aperto e dal settore residenziale. Complessivamente, quindi, il tasso di riduzione del tCl è più lento rispetto a quello del SO₂.

Le emissioni di NO_x hanno subito un incremento a partire dagli anni 90 e successivamente si sono stabilizzate come risultato tra la riduzione delle emissioni da parte dell'Europa e Nord America e l'aumento di emissioni dovuto alla crescita economica e dei paesi Asiatici. Si prevede un aumento di emissioni da NH₃

proveniente dal settore agricolo che dovrà soddisfare le esigenze di una popolazione sempre più numerosa [7].

Le emissioni di HCl e pCl solitamente vengono analizzate separatamente, in realtà queste specie possono subire processi di partizione gas-particelle nell'atmosfera. A livello termodinamico la frazione particellare del cloruro è fortemente condizionata dalla temperatura, dall'umidità dell'aerosol, e dalla quantità di ammoniaca, mentre il gas HCl può co-condensarsi con l'acqua dell'aerosol nella fase particellare durante la formazione di foschia in particolari condizioni di freddo e umidità nelle regioni inquinate. La presenza di NH₃ favorisce la partizione del cloro nel particolato; mentre la diminuzione di SO₂ e solfato può ridurre l'acqua nell'aerosol, che induce il cloro a partizionarsi nella fase gassosa.

Implicazioni atmosferiche

Le emissioni continentali di HCl e pCl, potenzialmente possono partecipare attivamente alla produzione di ClNO₂ durante la notte per mezzo dell'assorbimento reattivo di N₂O₅ sulle particelle di aerosol di cloro e al mattino a seguito della fotolisi ClNO₂ generare Cl[•] radicale cloro. Il radicale cloro (Cl[•]), reagisce facilmente coi i COV per influenzare la formazione di ozono e SOA (Secondary Organic Aerosol) [11].

A causa delle emissioni continentali questi processi quindi non si limitano alle regioni costiere dove sono presenti i cloruri marini in modo naturale. Regioni continentali altamente popolate come la pianura della Cina settentrionale e quella indo-gangetica, risultano con concentrazioni elevate di cloruro nel particolato. Oltre alle emissioni dovute ai processi di combustione è necessario considerare altri tipi di sorgenti come, ad esempio, le elevate concentrazioni ClNO₂ in ambiente urbano, dopo le nevicate, riconducono allo spargimento di sale per le strade per lo schiacciamento della neve. Un'altra fonte diretta di emissioni la cui entità è ancora oggetto di studio sono quelle relative al decapaggio dei metalli dove vengono consumate soluzioni acide.

Esistono inoltre altri agenti inquinati formati dal cloro come Cl₂ e HOCl che non vengono ancora analizzati e da primi studi viene attribuita la loro origine ai biocidi impiegati nelle torri di raffreddamento e i disinfettanti negli impianti di trattamento acque reflue e nelle piscine [7].

Processi, Tecnologie e Sistemi di Abbattimento HCl

Nel seguente capitolo verranno trattate le principali tecniche impiegate per ridurre le emissioni di HCl provenienti da grandi impianti di combustione. Queste tecnologie sono presenti all'interno del "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants" del 2017 e vengono qui elencate e sinteticamente descritte:

- **Iniezione di sorbente in caldaia**, un sorbente secco viene iniettato nella camera di combustione, oppure si aggiungono sorbenti a base di calcio o magnesio nel letto di una caldaia a letto fluido. Le particelle di solvente reagiscono con l'acido gassoso, presente negli effluenti nella caldaia. Questa tecnica viene solitamente combinata con sistema di abbattimento delle polveri.
- **Depuratore a secco a letto fluido circolante CFB (Circulating fluidised bed)**, gli effluenti gassosi provenienti dal preriscaldatore dell'aria nella caldaia penetrano nella parte inferiore del depuratore e risalgono verticalmente attraverso una sezione venturi, dove si inietta un sorbente solido e dell'acqua in modo separato. Anche in questo caso questo sistema è associato da una tecnica di abbattimento polveri.
- **Iniezione in linea di sorbente DSI (Duct sorbent injection)**, si disperde un sorbente secco in polvere iniettandolo nel flusso di gas effluente. Il sorbente reagisce con i gas acidi per formare un solido che viene successivamente rimosso con sistemi di abbattimento polveri come filtro a manica o precipitatore elettrostatico. È comunemente usato il filtro a manica.

- **Atomizzatore, assorbitore a secco SDA (Spray dry absorber).** Una sospensione/soluzione di reagente alcalino viene introdotto e disperso nel flusso degli effluenti gassosi. La materia a contatto con il contaminante gassoso reagisce in un prodotto solido in modo da rimuoverlo a valle con un sistema di abbattimento polveri come filtro a maniche o precipitatore elettrostatico.
- **Abbattimento a umido,** si sfrutta un liquido come l'acqua o una soluzione acquosa in grado di assorbire i composti acidi presenti nell'effluente gassoso.

Le prime quattro tecniche fanno parte dei sistemi di depurazione a secco, Dry Scrubber, che verranno approfonditi nel paragrafo seguente.

Dry Scrubber

I Sistemi Dry Scrubber diversamente dai sistemi Wet non utilizzano un assorbitore in fase liquida e generalmente non producono acque reflue da gestire. Vengono adottati per rimuovere gas acidi come SO₂ e HCl provenienti dai prodotti della combustione.

Ci sono diverse tipologie di Dry Scrubber e sono principalmente costituiti da due elementi: un dispositivo di iniezione del materiale sorbente nel flusso di gas e un dispositivo di controllo del particolato per rimuovere i prodotti della reazione.

I Dry Scrubber sono suddivisi in due classi gli scrubber a iniezione in linea di sorbente (Dry Sorbent Injectors) (DSI) e gli scrubber con atomizzatore e assorbitore a secco (Spray Dryer Absorbers) (SDA), anche noti come semi dry scrubber o spray dryers.

I sistemi Dry Scrubber trovano anche largo impiego nella rimozione di gas odorosi e corrosivi negli impianti di trattamento delle acque reflue, attraverso l'utilizzo di composti a base di allumina attivata per la gestione di gas specifici ad esempio solfuro di idrogeno [12].

Nei sistemi DSI l'iniezione di sorbente a secco consiste nell'introduzione di materiale alcalino, come calce idrata, soda o bicarbonato di sodio, nel flusso gassoso in modo che reagisca con i gas. Il sorbente può essere iniettato in punti differenti della linea di trattamento fumi: Nella camera di combustione, nel condotto a monte del dispositivo di controllo o se è presente nella camera di reazione aperta. Una volta che i gas acidi reagiscono con il sorbente, i sali solidi prodotti dalla reazione vengono rimossi dal dispositivo di controllo del particolato. Questi sistemi solitamente raggiungono efficienze limitate [12]. È possibile incrementare l'efficienza aumentando l'umidità dei gas di scarico ad esempio raffreddandoli. Questi dispositivi sono impiegati negli inceneritori di rifiuti medici e urbani.

Per quanto riguarda i sistemi SDA, i gas di scarico vengono condotti in una torre di assorbimento, l'essiccatore, in cui i gas vengono messi a contatto con un impasto alcalino finemente atomizzato. I gas acidi vengono assorbiti dalla miscela e reagiscono formando sali solidi che verranno poi rimossi dal dispositivo di controllo del particolato. Il calore dei gas di scarico permette di far evaporare le gocce d'acqua e mette in condizioni non sature il gas in uscita dalla torre di assorbimento. Questi sistemi sono in grado raggiungere elevate efficienze anche oltre l'80%. Sono presenti in caldaie industriali e di servizio e negli inceneritori di rifiuti urbani.

Il sistema Dry scrubbing quindi comprende principalmente la successione di due processi chimici. Il primo consiste nel mettere a contatto il gas in uscita dalla camera di combustione o dall'inceneritore con un flusso di alcali, tipicamente idrossido di calcio. La seconda invece prevede la cattura dei prodotti formati a seguito della reazione di assorbimento tra il contaminante e il sorbente attraverso un dispositivo di cattura ad alta efficienza di rimozione come, ad esempio, come un filtro a getto d'impulsi, un filtro ad aria inversa o un precipitatore elettrostatico.

I sistemi SDA e DSI possono essere entrambi di due tipologie:

singolo atomizzatore. Rispetto a quelli a rotazione i serbatoi in questo caso sono più stretti e allungati in quanto sono più adatti per la geometria del getto degli ugelli. Gli atomizzatori di questo tipo sono in grado di lavorare con un ampio range di portate. Tuttavia, non sono in grado di regolare al flusso di assorbitore come nell'atomizzatore a rotazione.

Il materiale alcalino generalmente impiegato nei sistemi di assorbimento con atomizzatori è composto da calce. Questo materiale deve essere propriamente sminuzzato in modo da preparare un impasto reattivo. Le condizioni corrette di macerazione sono determinanti per consentire all'impasto di idrossido di calcio ad effettuare la sua funzione di sorbente e consistono nell'aver l'adeguata granulometria e l'acqua di macinazione priva di contaminazioni.

In alcune configurazioni viene applicato un sistema di ricircolo dei solidi intercettati da un dispositivo di controllo del particolato. Questo tipo di soluzione permette di massimizzare l'utilizzo del materiale alcalino e di ridurre i costi operativi.

Dry Injection Units

I sistemi Dry Injection sono anche noti come dry injection-type scrubber e injection-type dry scrubber. Questo tipo di Dry Scrubber utilizza idrossido di calcio fine per l'assorbimento dei gas acidi. Il reagente alimentato ha dimensioni tali da permettere il passaggio attraverso 44 micron con un'efficienza del 90% e ha una consistenza simile a quella della polvere di talco. La dimensione delle particelle alcaline condiziona fortemente l'efficienza di rimozione in quanto dipende dall'area superficiale disponibile. Il tasso di alimentazione dell'idrossido di calcio per i sistemi Dry injection è di 3-4 volte le quantità stechiometriche. Questo rappresenta uno dei principali svantaggi rispetto a quelli di tipo spray dryer. Invece come vantaggio risulta meno costoso. In *Figura 12* è rappresentato il digramma del sistema dry injection. Il quale consiste in un sistema di alimentazione di idrossido di calcio, uno scambiatore di calore da gas a gas, un reattore per il riciclo dei solidi e un filtro in tessuto.

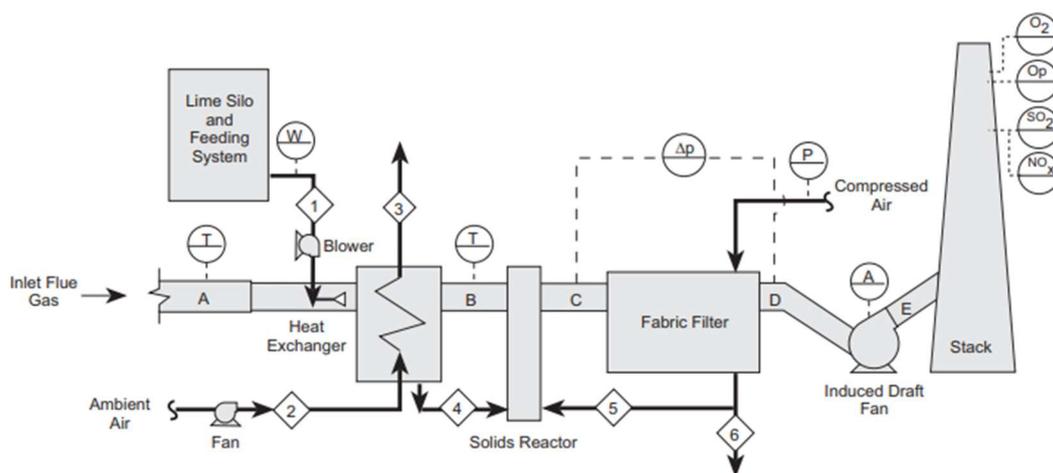


Figura 12: Diagramma Dry injection scrubber. [12]

L'idrossido di calce viene dosato volumetricamente da una tramoggia di stoccaggio a una soffiante. Questa fluidifica le particelle alcali e le conduce all'ugello di distribuzione nel condotto di ingresso del sistema. Lo scambiatore di calore gas-gas è disegnato per ridurre la temperatura del gas effluente da 200°C / 260 °C a 120°C. Questo raffreddamento è necessario per raggiungere l'adsorbimento richiesto del gas acido.

In *Figura 6* viene illustrato un sistema dotato di reattore per ridistribuire i solidi del filtro a tessuto ne flusso dei fumi. Consiste in un tamburo rotante che rompe gli agglomerati dei solidi alcalini e delle ceneri e rigenera nuove superfici alcaline per adsorbimento. Solo parzialmente i solidi del filtro riescono a essere riciclati.

Combinazione tra Spray Dryer e Dry Injection Units

Il diagramma che rappresenta la combinazione dei due sistemi Spray Dryer e Dry Injection Units sono mostrati in *Figura 13*. La struttura è molto simile al sistema spray dryer convenzionale ma in questo caso è presente, a valle del serbatoio spray dryer, un ugello per una dry injection di solidi.

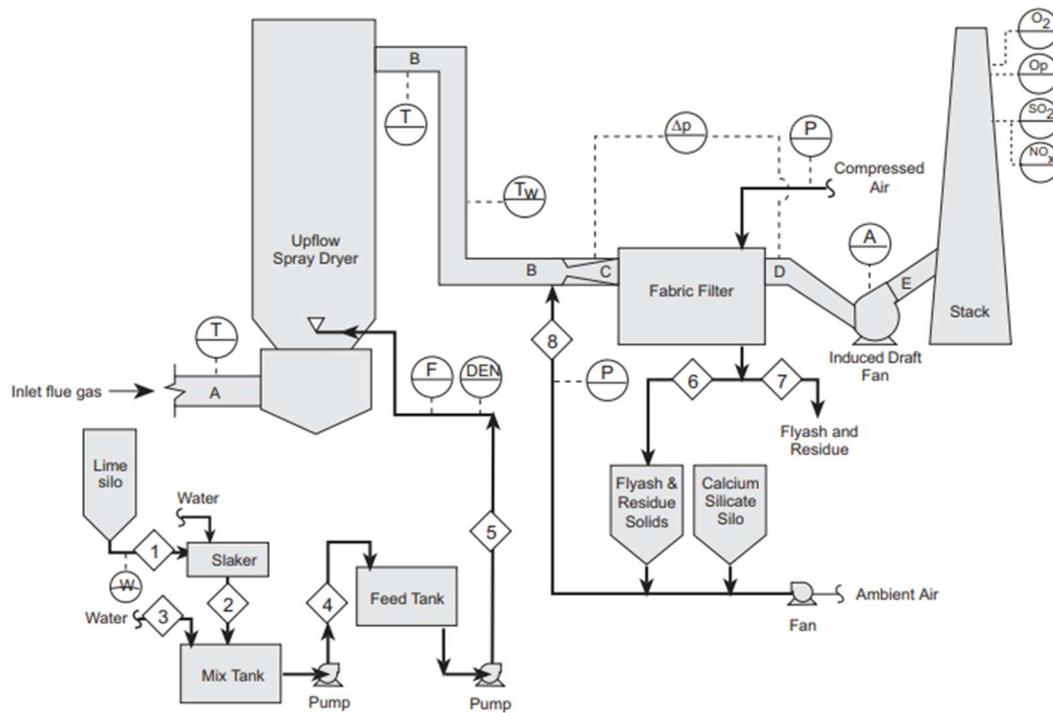


Figura 13: Diagramma della combinazione dei sistemi SDA e SDI. [12]

Processo di depurazione a secco (Dry Scrubbing)

I dry scrubbers impiegano tecniche di trasferimento di massa per la rimozione di gas acidi sia per assorbimento che per adsorbimento. Nell'assorbimento, i gas acidi vengono inizialmente diffusi nell'impasto nebulizzato, le molecole si dissociano e reagiscono, impedendo così alle molecole di gas di ritornare nella fase gassosa.

L'Adsorbimento invece avviene tramite legami fisici e chimici delle molecole di gas sulla superficie delle particelle alcaline. In questo caso generalmente è necessaria una quantità maggiore di alcali.

Per i sistemi spray dryer, è necessario che i depositi di slurry evaporino fino ad essiccarsi prima di avvicinarsi alle pareti del serbatoio dell'assorbitore e prima di uscire dall'assorbitore. Questi problemi dell'atomizzatore possono essere causa di formazione di gocce di dimensioni maggiori. Inoltre, il funzionamento a temperature del gas in ingresso più basse a quelle previste può compromettere l'essiccamento delle gocce.

L'efficacia di rimozione del gas acido è parzialmente dipendente dalla temperatura in uscita dall'atomizzatore "approach to saturation." Questa differenza tra la temperatura del gas in mandata e il punto di rugiada dell'umidità del flusso gas in uscita dal serbatoio del spray dryer. Nelle caldaie alimentate con combustibili fossili, la saturazione deve essere compresa tra 8 °C e 22 °C per ottenere le efficienze richieste a causa della difficoltà di raccogliere l'anidride solforosa. Negli inceneritori di rifiuti urbani, l'avvicinamento alla saturazione è di circa 50 °C- 100°C. Tale intervallo è complicato da determinare a causa della incertezza delle misure di temperature di bulbo umido. Quindi, la temperatura in uscita del gas

dall'atomizzatore viene spesso considerata indicativa per l'avvicinamento alla saturazione. Se questo valore è maggiore sostanzialmente può influenzare negativamente l'efficienza di rimozione dei gas acidi.

Inoltre, anche la portata degli alcali incide sull'efficienza di rimozione dei gas acidi. Come rappresentato in *figura14*, l'efficienza aumenta sostanzialmente nei sistemi spray dryer quando il rapporto tra alcali e gas acidi aumenta al di sopra di 1.5:1-2:1 circa. Questo significa che devono esserci 1.5 -2 molecole di calcio per reagire con l'idrossido di cloro e biossido di zolfo nel flusso di gas secondo le reazioni.

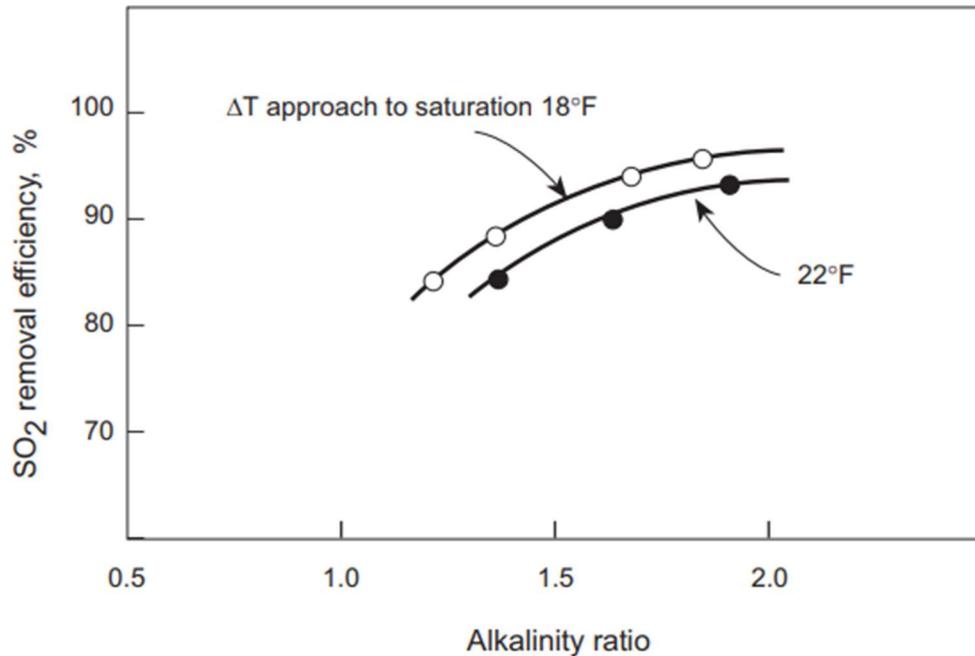
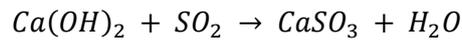
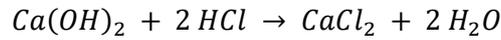


Figura14: Effetto del rapporto stechiometrico sull'efficienza di rimozione. [12]

La temperatura del gas e la velocità di alimentazione degli alcali sono determinanti anche nei sistemi dry injection. I requisiti stechiometrici degli alcali sono notevolmente superiori rispetto ai sistemi spray dryer, Questo è perché il meccanismo di trasferimento di massa per assorbimento è assente quando si lavora con polveri secche piuttosto che con slurry in evaporazione [12].

Duct sorbent injection (DSI).

Si introduce la polvere secca di sorbente lungo la condotta del flusso di gas effluente. Il materiale reagisce con la specie gassose sfornando un solido, che viene rimosso mediante filtrazione, ad esempio, un filtro a manica o precipitatore elettrostatico come mostrato in *figura 15*.

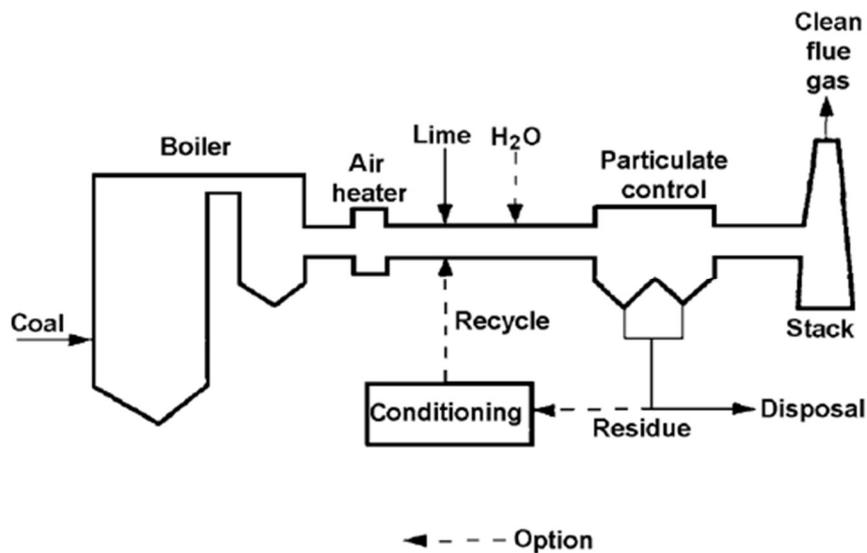


Figura 15 :Schema Duct sorbent injection DSI.

Le tipologie più comuni di DSI:

- Calce idrata secca, per la quale la cattura dello zolfo può essere migliorata dall'umidificazione.
- Iniezione di bicarbonato di sodio secco, che non necessita di umidificazione ma è richiesta la sua macinazione per incrementare la cattura.
- Iniezione di slurry di calce che non richiede una fase di umidificazione separata.

L'acqua di umidificazione favorisce due aspetti, il primo luogo attiva il sorbente per migliorare la rimozione delle specie gassose, il secondo vantaggio è il miglioramento delle prestazioni dell'ESP. Mentre se si utilizza un filtro a maniche, l'umidificazione deve essere controllata per evitare depositi umidi sul materiale filtrante.

La gestione del processo di duct sorbent injection passa dal controllo dei due fenomeni che lo costituiscono:

- I. La desolfurazione dei fumi di combustione mediante sorbente a base di calcio o sodio nel riciclo di prodotti con un'elevata quantità di assorbente non reagito.
- II. L'accoppiamento con l'ESP esistente per aumentare l'efficienza di rimozione, riducendo la temperatura e aumentando l'umidità.

Anche l'umidità dei prodotti riciclati è un parametro da regolare in modo che le pareti e l'ESP non vadano a contatto con l'acqua, per evitare il rischio di corrosione. Con l'aggiunta di additivi come Mg e Na per migliorare la capacità di assorbimento di SO₃ e SO₂.

Dopo l'iniezione, il bicarbonato di sodio si decompone termicamente per formare carbonato di sodio. Dopo che la superficie iniziale del sorbente del carbonato di sodio ha reagito con l'SO₂ per formare solfito o solfato di sodio, la reazione rallenta a causa dell'intasamento dei pori che contrasta la diffusione di SO₂ gassosa. Affinché le reazioni continuino, le particelle di sorbente devono decomporsi ulteriormente. Questa decomposizione trasferisce H₂O e CO₂ nell'atmosfera circostante, creando degli spazi vuoti connessi nelle particelle. In questo modo viene esposta nuova superficie di sorbente reattiva e si permette ai gas acidi di diffondersi nuovamente. L'area superficiale aumenta così dell'ordine di 5-20 dell'area originale in base al sorbente utilizzato. I processi di rimozione di SO₂ sono composti dalle seguenti reazioni:

La cinetica di decomposizione e successiva solfatazione delle particelle di composti di sodio sono una funzione complessa della temperatura dei fumi, dal tasso di trasferimento di calore alle particelle, del

contenuto di H₂O e CO₂ nei fumi, delle pressioni parziali degli effetti di altri componenti dei fumi presenti. Il sistema risulta un meccanismo semplice che non prevede elevati rischi di malfunzionamenti. Il processo è compatibile per diversi combustibili e tecniche di combustione, in particolar modo se il sistema di iniezione è installato nella tratta del condotto più fredda. In questo caso, infatti, si evita la sinterizzazione e/o la fusione del sorbente.

Descrizione delle BAT attualmente disponibili

All'interno della direttiva IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) 96/61/CE si definiscono le migliori tecniche disponibili BAT, (Best Available Techniques) come " la più efficiente e avanzata fase di sviluppo di attività e relativi metodi di esercizio indicati l'idoneità pratica di determinate pratica di determinate tecniche a costruire, in linea di massima, la base dei valori limite di emissioni intesi ad evitare oppure, ove si rilevi impossibile, a ridurre in modo generale le emissioni e l'impatto sull'ambiente nel suo complesso".

Vengono intese quindi tutte le tecnologie, le tecniche di progettazione, le modalità di costruzione e di gestione da impiegare durante la fase di realizzazione, di esecuzione e dismissione di un impianto; che garantiscono le migliori prestazioni ambientali e che siano attualmente disponibili per essere applicate a scala industriale. La Commissione Europea aggiorna periodicamente i documenti relativi alle BAT nei quali sono presenti tutte le relative informazioni. Questa documentazione è nominata come BREF (BAT Reference Document).

Il Joint Research Centre di Siviglia assume il compito della redazione delle BREF. Ogni BREF è associata a un gruppo di lavoro, Technical Working Group, il quale provvede ad analizzare tutte le attività relative al settore specifico; valutare gli aspetti ambientali in termini di consumi, emissioni e performance, selezionare tra tutte le tecniche utilizzate quelle che garantiscono i risultati migliori e rappresentano quelle più efficaci.

Il procedimento per lo sviluppo delle BAT consiste inizialmente nella identificazione delle questioni ambientali rilevanti per il settore, analizzare le principali tecniche applicabili per gestire le questioni precedentemente individuate, in base ai dati europei ed esteri a disposizione stabilire le migliori prestazioni ambientali, esaminare le condizioni che forniscono i risultati delle prestazioni e scegliere le migliori tecnologie disponibili e i relativi livelli di emissione e consumi per il settore. Le BAT possono essere sia tecniche, livelli di emissione che sistemi di gestione.

Best Available Techniques BAT Reference Document for Large Combustion Plants e Best Available Techniques BAT Reference Document for Waste Incineration sono i due documenti relativi alle BAT per i grandi impianti di combustione e di incenerimento rifiuti dove vengono riportate e descritte le tecniche e le tecnologie inerenti ai sistemi di abbattimento fumi. In particolare, nel seguente paragrafo verranno descritte le tecnologie relative alla rimozione dell'acido cloridrico HCl presente nei gas di scarico.

I grandi impianti di combustione senza sistemi di desolforazione sono la maggior sorgente di emissioni di HCl in atmosfera. Le emissioni di acido cloridrico sono dovute alla presenza di cloro all'interno dei combustibili fossili utilizzati nell'impianto ad esempio nel carbone, petrolio e biomassa. Parte di questo cloro presente, durante la combustione reagisce con l'idrogeno e forma HCl. In presenza di umidità nell'aria si genera aerosol di acido cloridrico che contribuisce ai problemi di acidificazione dell'atmosfera.

Le emissioni di HCl in atmosfera originate dal settore industriale sono mostrate in *Figura 16*. Nel 2014, 202 strutture appartenenti al settore 'Thermal power stations and other combustion installations' emisero 22 kt di cloro e suoi composti inorganici, come HCl, in atmosfera. Rappresentano il 77.1% delle quantità emesse totali da tutte le installazioni rientranti nel E-PRTR.

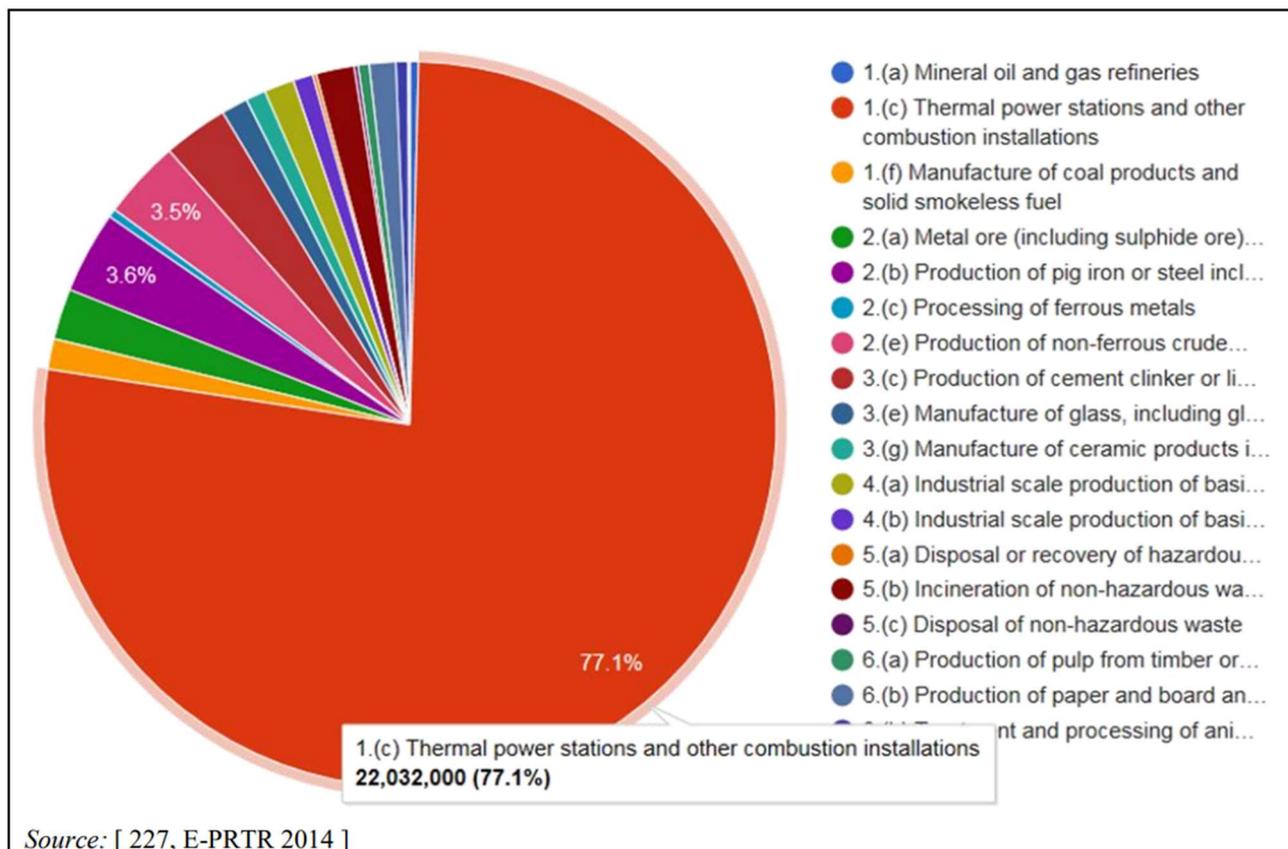


Figura 16: Emissioni dei composti inorganici del cloro in aria da attività industriali in EU-28 nel 2014. [13]

Le tecniche per prevenire e ridurre le emissioni HCl considerate per la determinazione delle BAT per i grandi impianti di combustione e impianti di incenerimento rifiuti.

Le tecniche per prevenire e ridurre le emissioni HCl considerate per la determinazione delle BAT per i grandi impianti di combustione sono:

- Le tecnologie/tecniche progettate per l'abbattimento di altri contaminanti efficaci anche per la rimozione degli alogeni.
- Wet Scrubbing.

Le tecnologie/tecniche progettate per l'abbattimento di altri contaminanti efficaci anche per la rimozione degli alogeni.

Le tecniche considerate per la determinazione delle BAT per l'abbattimento di HCl disegnate per la prevenzione e la rimozione di altre specie inquinanti sono:

- I precipitatori elettrostatici con filtri a maniche, utilizzati principalmente nella rimozione del particolato;
- I sistemi Dry FGD (flue-gas desulphurization) per gli SO_x;
- La riduzione catalitica selettiva (SCR) (selective catalytic reduction) e non catalitica SNCR (selective non catalytic reduction) usate per gli NO_x.

Sulla cattura degli alogenuri tramite precipitatori elettrostatici con filtri a maniche non sono disponibili molte informazioni; ma avendo nota la natura dei gas il loro effetto sarebbe inconsistente in assenza di un sorbente. Attraverso quindi l'iniezione di un sorbente, ad esempio la calce, nella camera di combustione si può permettere la cattura degli alogenuri sulle particelle di sorbente ed essere trattenute in un sistema di

filtrazione. In caso di sorbente secco nella camera di combustione si corre il rischio di risultati poco efficaci in quanto ad alte temperature la riduzione di SO_2 rilascia HCl e HF dal sorbente.[13]

Il sistema Dry FGD, usato sia per le caldaie industriali che caldaie di servizio è l'essiccatore a spruzzo/atomizzatore/spray dryer.[13]

I gas effluenti vanno a contatto con un impasto di calce o una soluzione di carbonati di sodio, atomizzati. Il dosaggio del reagente dipende dalla temperatura del gas e dal rapporto $\text{SO}_2/(\text{HCl}+\text{HF})$ e dal tipo di reagente [14]. I gas di scarico caldi fanno evaporare le goccioline, le sostanze chimiche disciolte precipitano e diventa poi possibile raccogliere con le ceneri volatili residue della caldaia. In un filtro a manica o un precipitatore elettrostatico. In alternativa ci sono i sistemi di iniezione di sorbente a secco (DSI) o Depuratore scrubber a secco a letto fluido circolante (CFB) che si possono applicare all'interno della linea di abbattimento dei gas di scarico come seconda fase di rimozione di HCl e HF anche negli impianti di combustione a letto fluido circolante (CFBC) con potenza maggiore a 300 MW.[13]

Nei sistemi FDG a umido i gas di scarico vengono sottoposti a lavaggio all'interno di un pre-scrubber, in modo da prevenire l'accumulo di cloruri all'interno del circuito di circolazione dell'assorbitore FGD. Il pre scrubber è in grado di rimuovere la maggior parte delle ceneri volanti e di gas solubili come HCl e HF e l'effluente liquido che si genera può essere tratto in un impianto di trattamento delle acque reflue.

La SCR e la SNCR sono tecnologie ideate per la rimozione degli NO_x nei gas di scarico. Nella SNCR, viene impiegata l'ammoniaca al fine di ridurre gli NO_x , essa può reagire anche con HCl e HF presenti nelle polveri volanti e formare cloruro di ammonio e fluoruro. Nel caso in cui sia presente un ESP o altri sistemi di controllo del particolato, l'ammonica potrebbe reagire nuovamente con HCl o HF presenti nei fumi, sebbene neutralizzi l'acidità dell'HCl/HF.

Le performance di questi sistemi possono essere molto variabili. L'efficienza di rimozione degli alogenuri negli impianti di combustione muniti di sistema FGD, sia wet che dry, sono caratterizzati da un range tra 87% e 97% per HCl, dal 43% al 97% per HF, 85% e 96% del bromo, mentre per lo iodio varia tra 41% e il 97%. Quando viene impiegato uno scambiatore di calore rotativo (*rotating heat exchanger*), non si è in grado di raggiungere le massime efficienze di rimozione in quanto si verifica fenomeni adsorbimento e desorbimento degli alogenuri sulla e dalla superficie dello scambiatore di calore.

Wet scrubbing

Questa tecnologia utilizza un liquido tipicamente acqua o una soluzione base acquosa in modo da catturare per assorbimento i gas acidi dai fumi di scarico. La soluzione dello scrubber è caratterizzata da un pH acido (0-1 pH) [14]. Nello specifico consiste nel lavaggio di HCl impiegando uno scrubber Venturi, con miscelazione del flusso liquido e quello gassoso in modo da trasferire l'HCl dalla fase gassosa alla fase liquida, in alternativa viene utilizzata una torre impaccata in controcorrente per incrementare l'efficienza di rimozione. All'interno del liquido di lavaggio è presente un agente reattivo in grado di neutralizzare l'acido assorbito in questo modo il liquido in uscita dallo scrubber risulta facilmente smaltibile o trattabile negli impianti di trattamento acque reflue[13].

Esistono diverse tipologie di wet scrubber come:

- Jet scrubbers;
- Rotation scrubbers;
- Venturi scrubbers;
- Dry tower scrubber;
- Spray scrubbers;
- Packed tower scrubbers.

Se come agente neutralizzante degli acidi si impiega latte di calce o calcare si possono formare solfati, carbonati e fluoruri come residui insolubili in acqua; con la soda caustica non si verifica questo problema perché i prodotti sono solubili ; mentre se si utilizza NaOH può accumularsi CaCO₃ all'interno dello scrubber [14].

Le efficienze in questo caso se lo scrubber venturi è composto da eiettore a singolo stadio può raggiungere un'efficienza di rimozione di HCl del 95 %. Una torre impaccata in controcorrente è in grado di garantire un'efficienza del 99,9% viene ampiamente preferita negli impianti di incenerimento rifiuti.[13]

Nella seguente *tabella 5* si riportano le informazioni relative ai Wet Scrubbers impiegati negli impianti di incenerimento per ridurre le emissioni di alogenuri.

Tabella 5 Dati sulle emissioni di HCl degli scrubber implementati negli inceneritori di rifiuti. [13]

Flue-gas flow rate	Unit	System 1	System 2	System 3	System 4
	Nm ³ /h	92 000	70 000	85 640	131 000
Scrubber inlet temperature	°C	170	170–250	169	220
Scrubber type		Two-stage spray tower scrubber	Venturi quench / spray tower, without internals	Two-stage spray tower scrubber, without internals	Venturi scrubber, without internals
Gas-liquid routing		Co-current	Co-current	Co-current	Co-current
Diameter	m	3.8 / 4	3.40	3.80	5.00
Scrubber height	m	10.4 / 11.8	17.6 (incl. quench)	29.60	8.25
Number of spraying levels		1 / 1	1 / 1	1 / 1	1
Scrubbing liquid circulation rate	m ³ /h	1 000	225 / 450	1 064 / 880	350
pH in scrubber sump		0.5	0.8	0.4	0.5–0.7
Flue-gas-side pressure drop	hPa	10	6	2.1	12
Type of reagent		Water	Ca(OH) ₂	Water	Ca(OH) ₂
Raw gas before scrubber (nominal daily average - HCl)	mg/Nm ³	1 200	1 100	1 040	1 140
Clean gas after scrubber (nominal daily average - HCl)	mg/Nm ³	NA	4	60	20
Raw gas before scrubber (nominal daily average - HF)	mg/Nm ³	13	20	53	17
Clean gas after scrubber (nominal daily average - HF)	mg/Nm ³	NA	1.5	4	2

Combustione di combustibili solidi

All'interno del documento *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants* vengono riportate le tecnologie considerate per la definizione delle BAT i grandi impianti di combustione che impiegano combustibili solidi.

Tecniche di prevenzione e controllo delle emissioni HCl nella combustione di carbone e lignite.

La prima categoria di impianti che viene descritta è quella degli impianti a carbone e lignite.

In *tabella 6* si elencano le tecniche di prevenzione e gestione per le emissioni di HCl con le relative descrizioni e prestazioni.

Tabella 6 Tecniche generali considerate per la prevenzione e controllo delle emissioni di HCl per impianti di combustione a carbone/lignite. [13]

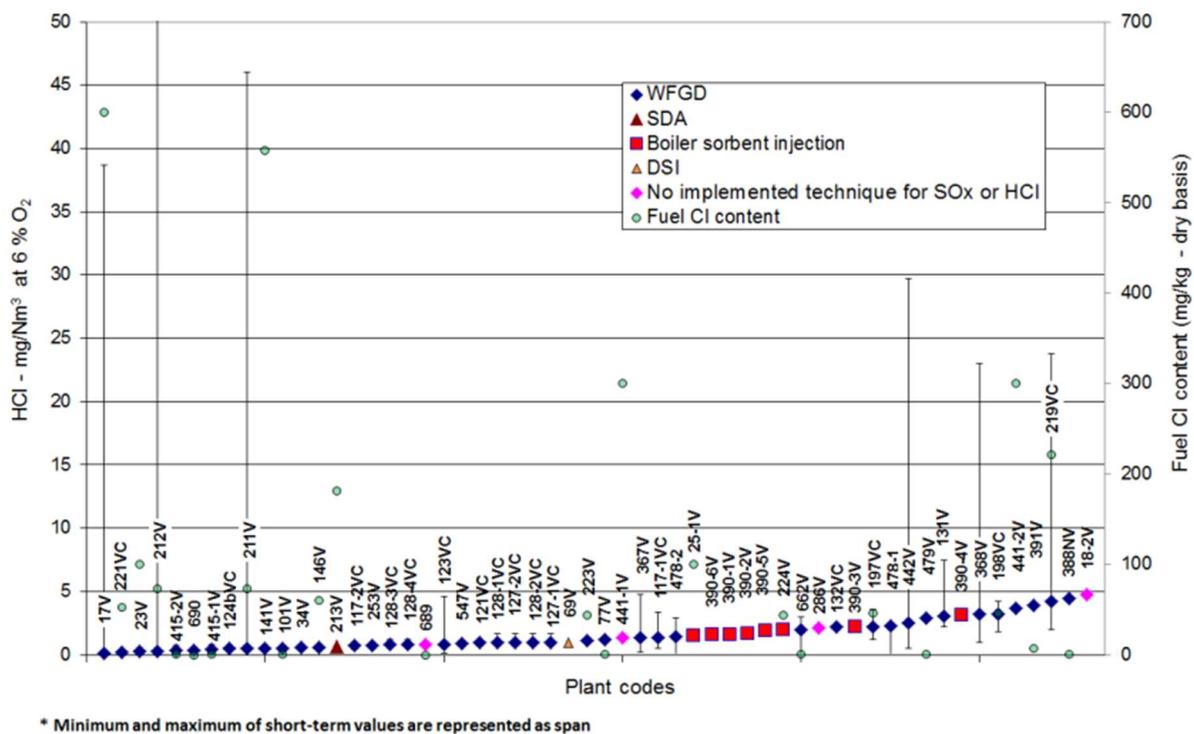
Tecnica	Descrizione tecnica	Benefici ambientali	Prestazioni ambientali	Cross-media effects	Considerazioni di applicazione	Aspetti Economici
FBC boiler	Sfruttamento del principio di combustione a letto fluido. Viene combinata con la tecnica di iniezione del sorbente nel letto	Più efficace nella rimozione di SOx e NOx, effetto limitato per HCl se utilizzato con ESP. HF rimossi completamente, HCl a seconda del combustibile e della tecnologia CFB	Elevata esperienza operativa	Incremento di emissioni di N ₂ O. Problemi sulla gestione delle ceneri di carbone miscelate con prodotti di desolforazione e con sali alogenati.	Per i nuovi impianti è applicabile generalmente in combinazione altre tecniche. Per quelli già esistenti l'applicazione è molto limitata	Specifici dell'impianto
Wet FGD	Scrubber a umido a calce/calcare con produzione di gesso	Riduzione di emissioni di SOx, HF, HCl, polveri, Hg e Se. I composti gassosi di Hg ⁺² presenti nei fumi scaricato diventano fortemente solubili diventando più catturabili negli scrubber.	Elevata esperienza operativa. L'efficienza rimozione di SO ₂ superiore al 99%. Gli scrubber a umido sono efficaci per HF e HCl (98-99%)	Consumi d'acqua. Usati per alimentare gli scrubber. Possibile aumento delle emissioni di As, Cd, Pb e Zn. Gestione e stoccaggio di calce e calcare e dei prodotti finali. Efficienza complessiva ridotta dell'impianto. Produzione di acque reflue.	Ci possono essere per l'applicazione della tecnica agli impianti di combustione con potenza maggiore 300 MW _{th} . Per gli impianti già esistenti ci sono restrizioni tecniche ed economiche per l'adeguamento dell'impianto che operano tra le 500 e le 1500 ore l'anno.	Specifici dell'impianto. I costi sono alti, ma per gli impianti più grandi, questa tecnica è la più economica. Non applicabile per impianti di combustione che lavorano meno di 500 ore l'anno.

Seawater FGD		Stessi benefici ambientali del Wet FGD	Elevata esperienza operativa. Efficienza di rimozione SO ₂ superiore del 98%.	Riduzione dei livelli di pH in prossimità del punto di scarico e emissione dei metalli e particelle in sospensione nell'ambiente marino	Non applicabile per gli impianti di combustione lavorano meno di 500 ore all'anno. Esistono restrizioni per impianti con potenza minore di 300 MW _{th} applicabile sono in prossimità del mare. Per impianti già esistenti ci sono restrizioni per impianti in funzione per 500-1500 ore l'anno.	Specifici dell'impianto
Wet Scrubbing		Riduzione di gas acidi	NA	NA	Applicabile	NA
Spray dry scrubber o absorber SDA		Riduzione di emissioni di SO ₂ , HF, HCl, SO ₃ , polveri e Hg. Composti di Hg ²⁺ negli scarichi gassosi possono generalmente catturati anche con assorbitore a secco in combinazione con un BF.	Elevate esperienze operative. Efficienze di rimozione superiori al 92% per SO ₂ e 95% per alogenuri.	Consumi di acqua. Gestione di calce e dei prodotti finali. Diminuzione dell'efficienza energetica e complessiva dell'impianto.	Generalmente applicabile per impianti a 1250-1500 MW _{th} in un assorbitore.	Costo indicativo Specifico dell'impianto, capex EUR 0.028 milioni al MW input a esclusione dei lavori civili. Opex EUR 0.37/MW input.
Sorbent injection (in-bed, in-furnace or in-duct dry)		Riduzione di SO _x , HF, HCl e polveri.	Elevate esperienze operative. Efficienza di rimozione di SO ₂ sopra al 65% in BFB boiler, al 80% in duct injection e superiore al 95% nei CFB boilers.	I residui necessitano di essere spediti in discarica. Maggiori quantità di particolato a valle del boiler. Negli impianti già esistenti di può applicare un ESPs per gestire il carico di polveri.	Generalmente applicabile	

Per quanto riguarda le prestazioni ambientali e dati operativi riguardanti impianti ben performanti; in *figura 10* si rappresentano le emissioni di HCl e HF di impianti a carbone e lignite ben funzionanti, includendo anche le caldaie CFB con potenza maggiore di 100 MW_{th}. Le taglie degli impianti sono comprese tra 145 MW_{th} e 3700 MW_{th}, con un tempo di funzionamento che varia 2900 h/anno e 8700 h/anno e un fattore di pieno carico equivalente in genere superiore al 60%. Gli impianti considerati sono stati messi in funzione tra 1951 e il 2009 e consumano carbone o lignite contenenti Cl e F rispettivamente per 0.05 mg/kg e 600 mg/kg e tra 0.01 mg/kg e 400 mg/kg. Tuttavia, solo pochi impianti hanno fornito le caratteristiche dei combustibili, inoltre gli inquinanti sono monitorati con tecniche diverse.

Altri esempi di sistemi con alte performance ambientali sono le caldaie CGB negli Stati Uniti con scrubber a secco CFB caratterizzati comprese tra 95% e 99% nonostante venga consumato carbone o lignite con alti contenuti di cloro anche maggiore di 1000 mg/kg. In Europa usando questa tecnica è possibile ottenere emissioni concertazioni di HCl inferiori a 20 mg/Nm₃.

Per gli impianti con capacità maggiore si 100 MW_{th} e ore di funzionamento minore di 1500 ore all'anno, i livelli di emissioni di HCl e HF possono essere più elevate in quanto si può intervenire soltanto utilizzando un basso tenore di zolfo ed eventualmente iniettando di un sorbente secco. Le emissioni raggiungibili in questo caso sono simili agli impianti con capacità inferiore a 100 MW_{th} che utilizzano tecniche simili.



NB: Reported emissions are expressed as yearly averages or averages over the year

Figura:17 Emissioni di HCl di impianti ben performanti a carbone/lignite > 100MW_{th}. [13]

Le efficienze di riduzione di HCl per gli impianti minori di 100 MW_{th} saranno generalmente di circa la metà di quelle degli impianti minori o uguali a 300 MW_{th}, considerando i livelli di emissione di SO₂ quando si applicano le tecniche a secco. Per gli impianti più grandi con buone prestazioni invece il livello di emissioni di HCl saranno circa il doppio con valori di circa 2-10 mg/Nm₃. Ad esempio, gli impianti 19 e 462 (nel grafico non ci sono) dotati di sistema di iniezione di sorbente in caldaia e SDA, o gli impianti 20-1/2 e 407 (nel grafico non ci sono) che utilizzano combustibile con basso tenore di Cl, minore di 70 mg/kg a secco, raggiungono emissioni medie annue di HCl comprese tra 0.3 mg/Nm₃ e 7.2 mg/Nm₃.

Un 'altro intervento per prevenire e controllare le emissioni di HCl negli impianti di combustione a carbone/ lignite consiste nella sostituzione dello scambiatore di gas a valle dell'FGD a umido.

Si sostituisce il riscaldatore di gas a valle del FGD a umido con un estrattore di calore a più tubi, o si rimuove e si scaricano i fumi all'interno di una torre di raffreddamento o un camino a umido.

Negli scambiatori di calore gas-gas a rotazione possono verificarsi perdite interne di gas di scarico e causare alti livelli di emissioni di SO_x, HF e HCl. Al fine di ridurre queste perdite si può sostituire da uno nuovo, sotto forma di estrattore di calore combinato a un riscaldatore oppure utilizzando tubi di calore. Alcuni impianti hanno installato nuovi tipi di scambiatori di calore per il riscaldamento dei fumi, in modo da evitare la contaminazione dei fumi depurati da parte dei fumi grezzi. *figura 18*

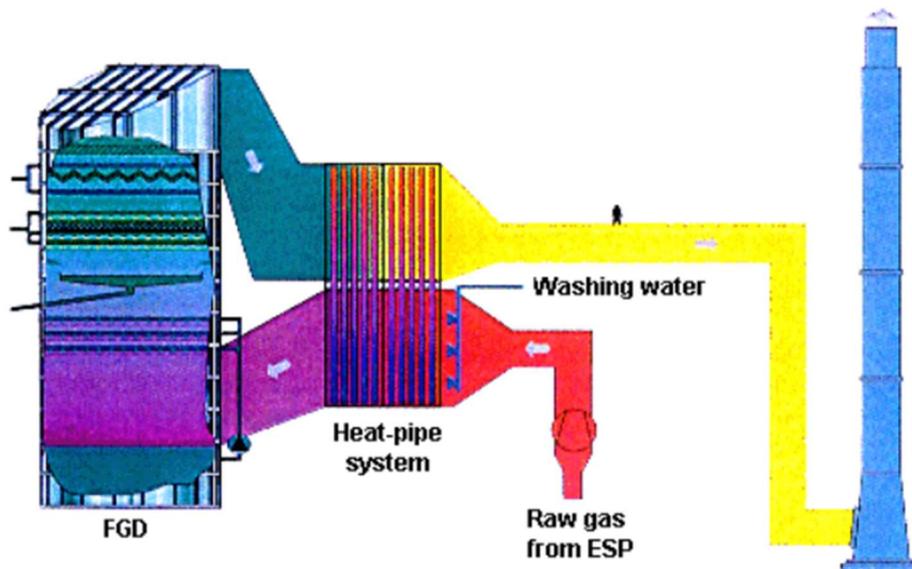


Figura 18 Spostamento di calore attorno all'unità FGD. [13]

In questi scambiatori di calore gas-gas, si utilizzano estrattori di calore multi-tubi in modo da trasferire il calore dai gas di scarico grezzi caldi a quelli gas di scarico puliti. Questi sistemi evitano le perdite siccome non è richiesto l'incrocio tra il condotto di uscita e quello d'ingresso, come avviene tradizionalmente con lo scambiatore di calore rigenerativo a gas. Tuttavia, la soluzione migliore sarebbe lo scarico dei fumi per mezzo di una torre di raffreddamento. Infatti, in questo caso non è necessario riscaldare i fumi, di conseguenza, non viene richiesta la presenza di uno scambiatore di calore gas-gas. In alternativa è possibile utilizzare un sistema di raccolta gocce ad alta qualità e il passaggio dei fumi tramite un tubo di scarico adatto agli acidi che non necessita del riscaldamento e quindi dello scambiatore di calore. La scelta della sostituzione viene valutata e presa in considerazione solo nel momento in cui è necessaria o alla fine della vita utile, per ragioni pratiche ed economiche.

Tecniche di prevenzione e controllo delle emissioni HCl negli impianti di combustione a biomassa/torba.

In *tabella 7* sono riassunte in modo schematico le tecniche e le loro principali informazioni relative alla determinazione delle BAT per prevenire e controllare le emissioni di HCl negli impianti di combustione a biomassa/torba.

Tabella 7 Tecniche considerate per la prevenzione e controllo delle emissioni di HCl per impianti di combustione a biomassa/torba.
Fonte [13]

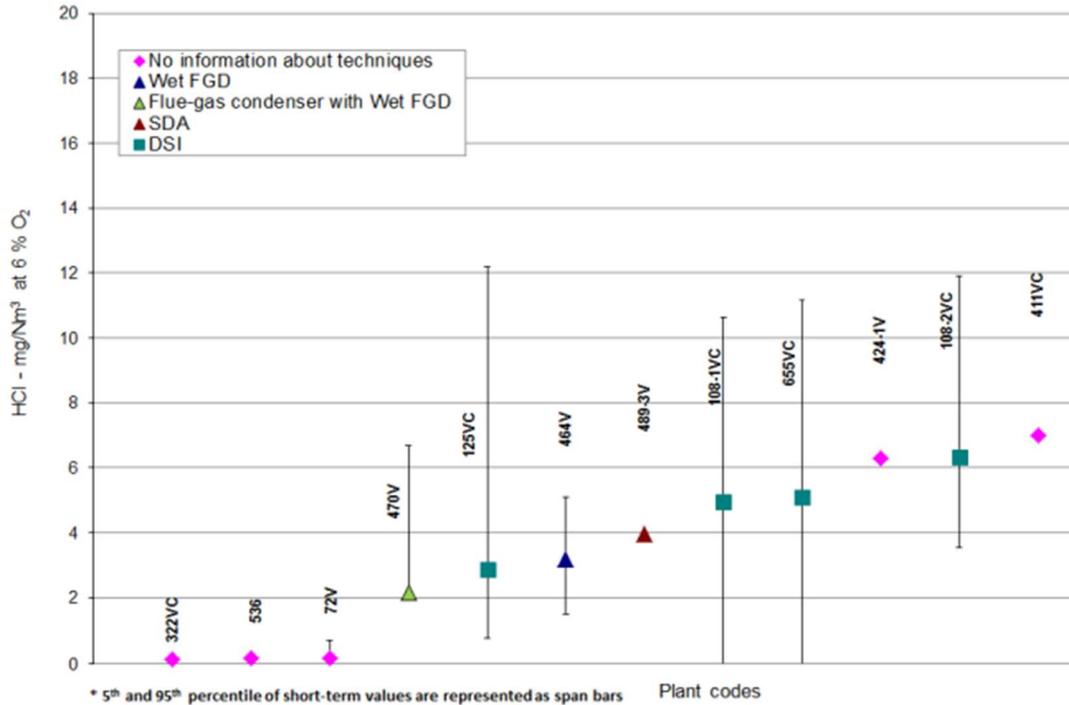
Tecnica	Descrizione tecnica	Benefici ambientali	Prestazioni ambientali	Cross-media effects	Considerazioni di applicazione	Aspetti Economici
Fuel choice		Riduzione di SO _x e HCl alla sorgente	Elevate esperienze operative	NA	Ci possono essere diversi adempimenti a seconda della disponibilità del combustibile e alle politiche energetiche del paese	In funzione del tipo combustibile
Spray dry scrubber or absorber SDA		Riduzione di SO _x , HF, HCl, poveri	Efficienza di rimozione superiore a 92% per SO ₂	Residui devono essere smaltiti in discarica	Generalmente applicabile	NA
Duct sorbent injection	Iniezione in condotta di idrossido di calcio o bicarbonato di sodio in forma secca a monte di un filtro a maniche o dell'ESP	Riduzione di SO _x , HF e HCl	NA	Diminuzione delle quantità di sottoprodotto. Bassi livelli di SO ₂ significano una bassa possibilità di poter utilizzare le ceneri (alto tenore di Cl e metalli)	Generalmente applicabile	NA
Wet FGD	Desolforazione del gas effluente in forma umida con scrubbing	Riduzione SO _x , HF, HCl e polveri	Efficienza di rimozione SO ₂ superiore al 99%.	NA	Generalmente applicabile, per gli impianti già esistenti possono esserci restrizioni tecniche ed economiche per l'adeguamento dell'impianti che sono in funzione tra le	Non sostenibile per impianti che lavorano meno di 500 ore l'anno

					500 e 1500 ore l'anno	
Wet scrubber		Riduzione gas acidi	NA	NA	Generalmente applicabile	NA
CFB scrubber		Riduzione di emissioni SOx e alogeni miglioramento dell'efficienza di rimozioni delle polveri	Efficienza di rimozione 90-99% per SOx e maggiore del 95% per alogeni	La commerciabilità del sottoprodotto può essere un problema	Generalmente applicabile	NA

In *figura 19* vengono riportati i monitoraggi di diversi impianti riguardanti le concentrazioni di emissioni di HCl e i valori medi su base oraria, giornaliera o di mezz'ora. Le tecniche di abbattimento dry, semi-dry e wet, proposte come BAT sono applicabili agli impianti di combustione a biomassa. Le tecniche wet sono efficaci per altri inquinanti come SOx, o avere altre funzioni come per la condensazione dei gas di scarico. Le emissioni di HCl dipendono dal contenuto di cloro all'interno dei combustibili. Nell'impianto 505V, munito di Duct Sorbent Injection, utilizza biomassa con un contenuto di Cl di 0.1wt% e riporta emissioni annue medie di HCl pari a 15 mg/Nm³; l'impianto 33 invece utilizza un sistema di abbattimento wet, viene alimentato da paglia con un contenuto di Cl più del 0.1 wt-% e riporta emissioni medie annue di HCl inferiori a 25 mg/Nm³.

Gli impianti riportati nel grafico in *figura 19* hanno capacità maggiori di 100 MWth, si osserva che le emissioni sono inferiori a quelle riportate dall'impianto V505, che ha una potenza di 139 MWth dotato di sistema di impianto di iniezione di sorbente in condotta 15 mg/Nm³.

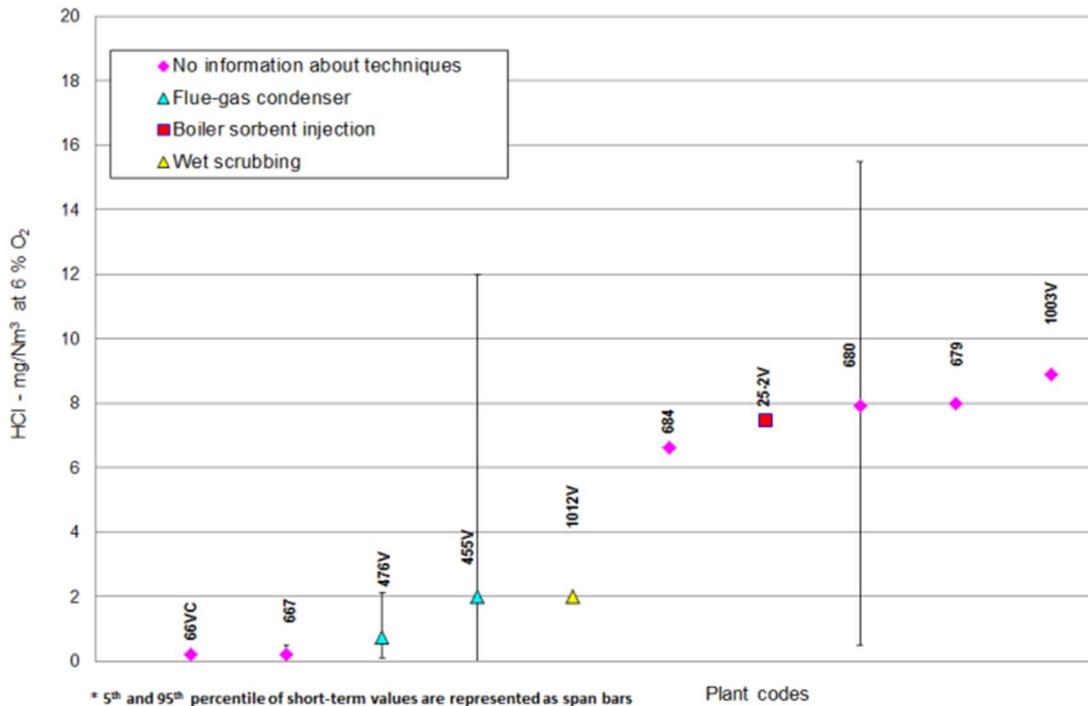
La maggior parte degli impianti con potenza compresa tra 100 MWth e 300 MWth che bruciano biomassa legnosa hanno riportato emissioni di HCl inferiori a 9 mg/Nm³. Ad esempio, l'impianto 25-2 che utilizza l'iniezione di sorbente in caldaia.



NB: Reported emissions are expressed as yearly averages.

Figura 19 : combustione a biomassa/torba ben performanti <100 MWth. [13]

Per gli impianti con potenza minore di 300 MWth, l'impianto 31 e 42 sono riportate emissioni di HCl con concentrazioni al di sotto del valore dell'impianto 489-3 che adotta un sistema SDA che è di 5 mg/Nm³. Vengono riportati le emissioni di HCl in figura 20



NB: Reported emissions are expressed as yearly averages.

Figura 20 Emissioni di HCl da impianti di combustione a biomassa/torba ben performanti ≥100 MWth <300MWth. [13]

Conclusioni sulle BAT

Il componente fondamentale dei documenti di riferimento sulle BAT sono le "conclusioni sulle BAT" dove si elencano le BAT relative al determinato settore, si descrivono, si indicano le principali informazioni per valutarne l'applicazione, i relativi livelli di emissione, il monitoraggio associato, i livelli di consumo associati e le pertinenti misure di bonifica del sito.

In particolare, dalle conclusioni delle BAT verranno riportati il numero, le tecniche e i livelli di emissione associati (AEL).

I livelli di emissione associati alle BAT (BAT-AEL) per gli scarichi in aria si riferiscono alle concentrazioni espresse come massa di sostanza emessa per volume di gas nelle seguenti condizioni standard: gas secco alla temperatura di 273,15 K e alla pressione di 101,3 kPa, ed espressi in mg/Nm³, µg/Nm³ o ng I-TEQ/Nm³.

Le condizioni di riferimento di ossigeno utilizzate per esprimere le BAT-AEL sono schematizzate in *tabella 8*

Tabella 8 Livello di ossigeno di riferimento O_R per ogni attività.[13]

Attività	Livello di ossigeno di riferimento O_R
Combustione di combustibili solidi	6 vol-%
Combustione di combustibili solidi in combinazione con combustibili liquidi e gassosi	
Incenerimento di rifiuti	
Combustione di combustibili liquidi e gassosi quando non avviene in una turbina a gas o in motore.	3 vol-%
Combustione in impianti a ciclo di gassificazione integrata	15 vol-%

Per calcolare le concentrazioni di emissioni al livello di ossigeno di riferimento si usa la seguente equazione:

$$E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} * E_M$$

Dove:

E_R = concentrazione di emissione a livello di ossigeno di riferimento O_R ;

O_R = livello di riferimento di ossigeno in vol%;

E_M = concentrazione di emissione misurato;

O_M = livello di ossigeno misurato in vol%.

Le misure medie temporali vengono definite dai periodi in *tabella 9*.

Tabella 9 Definizioni dei periodi a seconda della media temporale. [13]

Media temporale	Definizioni
Media giornaliera	Media su un periodo di 24 ore di medie orarie ottenute da misure in continuo
Media annuale	Medie su un periodo di un anno di medie orarie ottenute da misure in continuo
Media su un periodo di campionamento	Valori medi di tre misurazioni consecutive almeno 30 minuti ciascuna

Media di campioni ottenuti in un anno	Media di valori ottenuti durante un anno di misurazioni periodiche con frequenza di monitoraggio impostata per ciascun parametro.
---------------------------------------	---

Le conclusioni sulle BAT relative alla riduzione e il controllo delle emissioni di HCl sono suddivise per i seguenti processi:

- Combustione a carbone o lignite.
- Combustione a biomassa o torba.
- Combustione di combustibile a petrolio pesante (HFO)/gasolio in caldaia.
- Combustione di combustibile a petrolio pesante (HFO)/gasolio nei motori a pistone.
- Combustibile proveniente da processi chimici industriali.
- Coincenerimento di rifiuti.

BAT conclusioni per impianti a combustione a carbone o lignite.

La BAT 21 ha lo scopo di prevenire e ridurre le emissioni di SO_x, HCl e HF e si ottiene attraverso l'utilizzo o la combinazione delle seguenti tecniche:

- Boiler sorbent injection.
- Duct sorbent injection (DSI).
- Spray dry absorber (SDA).
- Circulating fluidised bed (CFB) dry scrubber.
- Wet scrubbing.
- Wet flue-gas desulphurisation (wet FGD).
- Seawater FGD.
- Combined techniques for NO_x and SO_x reduction.
- Replacement or removal of the gas-gas heater located downstream of the wet FGD.
- Fuel choice.

I livelli di emissioni associati alle BAT (BAT-AELs) per HCl e HF per impianti di combustione a carbone o a lignite sono riportati in *tabella 10*.

Tabella 10 BAT-AELs per HCl e HF per impianti di combustione carbone/lignite.[13]

Pollutant	Combustion plant total rated thermal input (MW _{th})	BAT-AELs (mg/Nm ³)	
		Yearly average or average of samples obtained during one year	
		New plant	Existing plant ⁽¹⁾
HCl	< 100	1-6	2-10 ⁽²⁾
	≥ 100	1-3	1-5 ⁽²⁾ ⁽³⁾
HF	< 100	< 1-3	< 1-6 ⁽⁴⁾
	≥ 100	< 1-2	< 1-3 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ The lower end of these BAT-AEL ranges may be difficult to achieve in the case of plants fitted with wet FGD and a downstream gas-gas heater.

⁽²⁾ The higher end of the BAT-AEL range is 20 mg/Nm³ in the following cases: plants combusting fuels where the average chlorine content is 1 000 mg/kg (dry) or higher; plants operated < 1 500 h/yr; FBC boilers. For plants operated < 500 h/yr, these levels are indicative.

⁽³⁾ In the case of plants fitted with wet FGD with a downstream gas-gas heater, the higher end of the BAT-AEL range is 7 mg/Nm³.

⁽⁴⁾ The higher end of the BAT-AEL range is 7 mg/Nm³ in the following cases: plants fitted with wet FGD with a downstream gas-gas heater; plants operated < 1 500 h/yr; FBC boilers. For plants operated < 500 h/yr, these levels are indicative.

BAT conclusioni per impianti a combustione a biomassa/torba.

Negli impianti di combustione a biomassa si fa riferimento alla BAT 25 che è relativa alla prevenzione e riduzione delle emissioni di SO_x, HCl e HF in atmosfera. Viene realizzata con l'applicazione con una o combinando le seguenti tecniche:

- Boiler sorbent injection.
- Duct sorbent injection (DSI).
- Spray dry absorber (SDA).
- Circulating fluidised bed (CFB) dry scrubber.
- Wet scrubbing.
- Flue-gas condenser.
- Wet flue-gas desulphurisation (wet FGD).
- Fuel choice.

I livelli di emissioni associati alle BAT relative agli impianti di combustione a biomassa sono riportati in *tabella 11*.

Tabella 11 BAT-AELs per HCl e HF per impianti di combustione a biomassa/torba. [13]

Combustion plant total rated thermal input (MW _{th})	BAT-AELs for HCl (mg/Nm ³) ⁽¹⁾ ⁽²⁾				BAT-AELs for HF (mg/Nm ³)	
	Yearly average or average of samples obtained during one year		Daily average or average over the sampling period		Average over the sampling period	
	New plant	Existing plant ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	New plant	Existing plant ⁽⁵⁾	New plant	Existing plant ⁽⁵⁾
< 100	1–7	1–15	1–12	1–35	< 1	< 1.5
100–300	1–5	1–9	1–12	1–12	< 1	< 1
≥ 300	1–5	1–5	1–12	1–12	< 1	< 1

⁽¹⁾ For plants burning fuels where the average chlorine content is ≥ 0.1 wt-% (dry), or for existing plants co-combusting biomass with sulphur-rich fuel (e.g. peat) or using alkali chloride-converting additives (e.g. elemental sulphur), the higher end of the BAT-AEL range for the yearly average for new plants is 15 mg/Nm³, the higher end of the BAT-AEL range for the yearly average for existing plants is 25 mg/Nm³. The daily average BAT-AEL range does not apply to these plants.

⁽²⁾ The daily average BAT-AEL range does not apply to plants operated < 1 500 h/yr. The higher end of the BAT-AEL range for the yearly average for new plants operated < 1 500 h/yr is 15 mg/Nm³.

⁽³⁾ These BAT-AELs do not apply to plants operated < 1 500 h/yr.

⁽⁴⁾ The lower end of these BAT-AEL ranges may be difficult to achieve in the case of plants fitted with wet FGD and a downstream gas-gas heater.

⁽⁵⁾ For plants operated < 500 h/yr, these levels are indicative.

BAT conclusioni per impianti a combustione di combustibile a petrolio pesante (HFO)/gasolio in caldaia.

La BAT 29 invece è richiesta per gli impianti di combustione di oli pesanti HFO (heavy fuel oil) o gasolio in caldaia per la riduzione e la prevenzione di emissioni di SO_x, HCl e HF e si forma con l'utilizzo di una o combinazioni delle seguenti tecniche:

- Duct sorbent injection (DSI).
- Spray dry absorber (SDA).
- Flue-gas condenser.
- Wet flue-gas desulphurisation (wet FGD).
- Seawater FGD.
- Fuel choice.

BAT conclusioni per impianti a combustione di combustibile a petrolio pesante (HFO)/gasolio nei motori a pistone.

L'impiego delle seguenti tecniche o la loro combinazioni costituiscono la BAT 34 che viene impiegata per la prevenzione e riduzione delle emissioni di SOx, HCl e HF da impianti di combustione di HFO e di gasolio nei motori a pistone:

- a) Fuel choice.
- b) Duct sorbent injection (DSI).
- c) Wet flue-gas desulphurisation (wet FGD).

BAT conclusioni per impianti a combustione di combustibile proveniente da processi chimici industriali.

BAT 57 si tratta della combinazione o dell'installazione delle tecniche presenti in *tabella 12* per il controllo e la riduzione delle emissioni di SOx, HCl e HF in atmosfera di impianti di combustione di processi provenienti dall'industria chimica in caldaia.

- a) Fuel choice.
- b) Boiler sorbent injection (in-furnace or in-bed).
- c) Duct sorbent injection (DSI).
- d) Spray dry absorber (SDA).
- e) Wet scrubbing.
- f) Wet flue-gas desulphurisation (wet FGD).
- g) Seawater FGD.

I livelli di emissioni associati alla BAT sono indicati nella *tabella 12*

Tabella 12 BAT-AELs per HCl e HF per impianti di combustione a combustibile proveniente da processi chimici industriali. [13]

Combustion plant total rated thermal input (MW _{th})	BAT-AELs (mg/Nm ³)			
	HCl		HF	
	Average of samples obtained during one year			
	New plant	Existing plant ⁽¹⁾	New plant	Existing plant ⁽¹⁾
< 100	1-7	2-15 ⁽²⁾	< 1-3	< 1-6 ⁽³⁾
≥ 100	1-5	1-9 ⁽²⁾	< 1-2	< 1-3 ⁽³⁾

⁽¹⁾ For plants operated < 500 h/yr, these levels are indicative.
⁽²⁾ In the case of plants operated < 1 500 h/yr, the higher end of the BAT-AEL range is 20 mg/Nm³.
⁽³⁾ In the case of plants operated < 1 500 h/yr, the higher end of the BAT-AEL range is 7 mg/Nm³.

Conclusioni sulle BAT per il coincenerimento dei rifiuti

Per impianti di coincenerimento di rifiuti con carbone o lignite le BAT di riferimento e la BAT 66 che rimanda all'utilizzo delle tecniche indicate dalla BAT 21.

Mentre per gli impianti di coincenerimento di rifiuti con biomassa o torba viene adottata la BAT 67 che comprende le tecniche previste dalla BAT 25.

Conclusioni sulle BAT per le emissioni di HCl dagli impianti di incenerimento rifiuti

Per gli impianti di incenerimento di rifiuti le BAT considerate sono BAT 27 e BAT 28.[14]

BAT 27 ha lo scopo di ridurre le emissioni di HCl, HF e SO₂ in aria provenienti dagli impianti di incenerimento attraverso la combinazione delle seguenti tecniche:

- Wet scrubber;
- Semi-wet absorber;
- Boiler sorbent injection.

Mentre BAT 28 riduce le emissioni di HCl, HF e SO₂ limitando la quantità di residui generati dall'iniezione del sorbente secco e/o semi umido applicando:

- Una ottimizzazione e automatizzazione del dosaggio di reagente;
- Un sistema di ricircolo dei reagenti.

I livelli di emissioni relative alle BAT (BAT-AELs) per HCl, HF e SO₂ negli impianti di incenerimento rifiuti vengono riportati in *tabella 13*

Tabella 13 BAT-AEL di HCl, HF e SO₂ per impianti di incenerimento rifiuti. [14]

Parameter	BAT-AEL (mg/Nm ³)		Averaging period
	New plant	Existing plant	
HCl	< 2-6 ⁽¹⁾	< 2-8 ⁽¹⁾	Daily average
HF	< 1	< 1	Daily average or average over the sampling period
SO ₂	5-30	5-40	Daily average
⁽¹⁾ The lower end of the BAT-AEL range can be achieved when using a wet scrubber; the higher end of the range may be associated with the use of dry sorbent injection.			

Calce Idrata

La calce idrata o calce spenta è costituita dall'idrossido di calcio, con formula chimica Ca(OH)₂. Ha l'aspetto di un cristallo incolore o può essere una polvere bianca ed è il prodotto dell'idratazione a secco dell'ossido di calcio noto come calce o calce viva.

Proprietà fisico-chimiche

L'idrossido di calcio quando raggiunge 580 °C si decompone in ossido di calcio e acqua [15]. Saturando una soluzione acquosa satura di idrossido di calcio, circa 0.5%, si ottiene l'acqua di calce, la quale è una base molto forte che reagisce violentemente con gli acidi. Il latte di calce invece è una sospensione dove le particelle di calce idrata sono sospese in acqua[16].

In *tabella 14* si riassumono i valori dei parametri medi chimico-fisici della calce idrata.

Tabella 14: Parametri medi chimico-fisici della calce idrata.

Massa molare (u)	Densità (g/cm ³)	Temperatura di decomposizione °C
74.1	2.24	580

Usi e impieghi

Grazie alle sue caratteristiche da base forte, la calce idrata è impiegata in numerosi ambiti; tra cui:

- Edilizio, come costituente di malte, intonaci, stucchi e pitture;

- In pittura, come pigmento il "bianco di calce bianca":
- Nella doratura del cuoio;
- Industriale, impiegata come reagente e componente;
- In odontoiatria, come medicazione provvisoria, sfruttando le proprietà basiche del composto si disinfetta e si rimuove il dolore causato dai batteri; nelle medicazioni dei denti il cui canale radicolare è in necrosi;
- In ambito ecologico nel trattamento delle acque e nell'abbattimento di gas acidi come agente sorbente.

Rischi e sicurezza

La calce idrata come indicato precedentemente viene impiegata in numerosi ambiti lavorativi. Per la sua gestione e il suo impiego è necessario adoperare le adeguate misure di sicurezza di carattere preventivo e protettivo per garantire l'assenza di rischi e pericoli sulla salute dei lavoratori e delle persone che possono essere esposte.[17]

In riferimento alla classificazione della sostanza, il Regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP) identifica i seguenti pericoli[18]:

- Provoca irritazione cutanea.
- Provoca gravi lesioni oculari.
- Può irritare le vie respiratorie.

Etichettatura

L'etichettatura dei prodotti a base di calce idrata deve contenere i seguenti pittogrammi[18]:



Inoltre, è necessario indicare i pericoli:

- H315 (provoca irritazione cutanea).
- H318 (provoca gravi lesioni oculari).
- H335 (Può irritare le vie respiratorie).

Al fine di adottare un comportamento prudente è sempre consigliato[18]:

- Avere a disposizione l'etichetta del prodotto in caso di consultazione di un medico (P101);
- Tenere fuori dalla portata dei bambini (P102);
- Evitare di respirare la polvere (P261);
- Indossare guanti protettivi e proteggere gli occhi/il viso (P280);
- Lavare abbondantemente con acqua in caso di contatto con la pelle (P302+P352);
- Andare in un ambiente aperto in posizione di riposo che venga favorita la respirazione in caso di inalazione (P304+P340);
- In caso di contatto con gli occhi sciacquare accuratamente per parecchi minuti. Togliere eventualmente le lenti a contatto e continuare a sciacquare (P305+P351+P338)
- Smaltire il prodotto in linea con la regolamentazione nazionale.

Principali sintomi ed effetti

L'idrossido di calcio è in assenza di tossicità acuta per via orale, cutanea o per inalazione. È una sostanza classificata irritante per la pelle e le vie respiratorie e comporta un rischio di danno grave per gli occhi. Per gli effetti sistematici non vengono associati a questa sostanza in quanto gli effetti sono solo di tipo locale a costituire rischi per la salute. Attualmente non si riscontrano effetti ritardati [18].

Manipolazione e stoccaggio

Come già scritto precedentemente è necessario evitare il contatto con la pelle e gli occhi, l'inalazione di vapori e nebbie. Deve essere trattato in un ambiente munito di sistema di ventilazione localizzato. Utilizzare contenitori puliti. Indossare dispositivi di protezione indicati dalla etichetta. Minimizzare la generazione di polveri. Non bere, mangiare e fumare durante l'impiego. Farsi la doccia e cambiarsi a fine turno di lavoro.

L'immagazzinamento è necessario conservare la sostanza in ambiente asciutto. Non lasciare a contatto con aria e umidità. Deve essere lasciata a distanza da acidi, quantità significative di carta, paglia nitro e composti. Se è presente il rischio di contatto con l'acqua non trasportare e stoccare con alluminio.

Limiti e parametri di esposizione

Si riportano in *tabella 15-16* valori dei limiti riguardanti i parametri della calce idrata

Tabella 15 Valori PNEC [18]

Valori PNEC (Predicted No Effect Concentration)		
Limite PNEC	Bersaglio	Frequenza di esposizione
0.49 mg/cm ²	Acqua dolce	
0.32 mg/cm ²	Acqua di mare	
1080 mg/kg	Terreno agricolo	
3 mg/cm ²	Microorganismi nel trattamento delle acque reflue STP	

Tabella 16 Valori DNEL [18]

Valori DNEL (Derived No Effect Level)			
Frequenza di esposizione	Lavoratore professionale	Consumatore	Bersaglio
Breve termine, effetti locali	4 mg/m ³	4 mg/m ³	Inalazione umana
Lungo termine, effetti locali	1 mg/m ³	1 mg/m ³	Inalazione umana

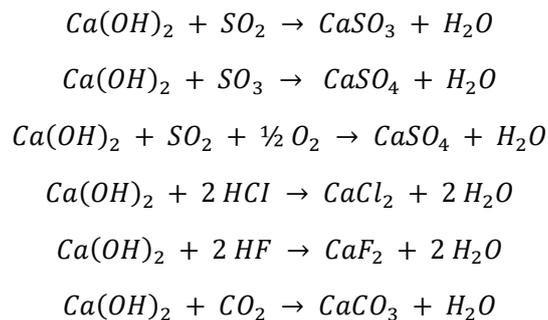
Calce idrata impiegata come agente sorbente

Le tecniche per l'abbattimento di gas acidi all'interno dei sistemi di trattamento fumi consistono nell'inserimento di un mezzo sorbente in cui avvengono processi di assorbimento e adsorbimento. L'agente sorbente più importante è l'idrossido di calcio, che per decenni è stato impiegato per la rimozione di inquinanti acidi dai fumi in uscita dai processi termici.

In ogni caso a seconda dell'applicazione si possono utilizzare altri prodotti della calce [19]:

- Carbonato di calcio fine CaCO_3 , impiegato in sistemi a basso contenuto di SO_2 e HCl nel gas grezzo o come additivo nelle camere di combustione.
- Ossido di calcio fine CaO , impiegato in sistemi di assorbimento a spruzzo con un proprio impianto di scagliatura per la produzione di latte di calce.
- Idrossido di calcio fine Ca(OH)_2 impiegato nei sistemi in cui gli inquinanti possono essere presenti in alte concentrazioni.

Ciascuno di questi prodotti è adatto per una applicazione specifica, la scelta per il giusto impiego dipende dalla concentrazione di contaminante acido, la temperatura del gas e la reattività stechiometrica associata. In seguito, si riportano le reazioni che si possono verificare[19]:

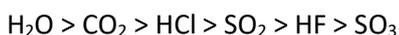


Reattività e affinità

La reattività dei costituenti, presenti nei gas coinvolti nei processi di abbattimento con i prodotti della calce, può essere classificata come segue:



In realtà, i gas esausti sono caratterizzati da una distribuzione in massa completamente diversa, e i componenti maggiormente presenti sono i seguenti:



Questo dimostra come, nonostante la bassa reattività della CO_2 , avvenga la reazione con l'idrossido di calcio[19].

SO_2 essendo caratterizzato da una bassa reattività oltre che da una bassa frequenza all'interno dei fumi di scarico, l'efficienza di rimozione da parte della reazione con la calce risulta inferiore rispetto quella che avviene con HCl . Si riportano le efficienze di rimozione che si sono verificate da delle indagini in un sistema di rimozione a iniezione di idrossido di calcio con un fattore stechiometrico di 2 e 3 a una temperatura di gas esausto di 180°C e condizionamento con acqua:

- HF removal of 99 %
- HCl removal of 85 %
- SO_2 removal of 50 %

Per questa ragione si evidenzia il minor consumo di agente sorbente nei processi a secco rispetto a quelli a umido[19].

Fattore stechiometrico

Il fattore stechiometrico è una descrizione quantitativa della reazione chimica. Rappresenta il calcolo della quantità di un materiale che viene generato o convertito durante la reazione chimica.

In condizioni ideali con un fattore stechiometrico 1 le quantità di idrossido di calcio richiesto per la rimozione dei costituenti nei gas acidi sono[19]:

HF = 1.85 kg/kg

HCl = 1.01 kg/kg

SO₃ = 0.93 kg/kg

SO₂ = 1.16 kg/kg

In realtà, i prodotti impiegati non sono costituiti al 100% da sostanza attiva di idrossido di calcio e non avviene il 100% della conversione, quindi le quantità che vengono consumate in realtà sono tendenzialmente maggiori rispetto a quelle previste dai fattori stechiometrici per ottenere la stessa efficienza di rimozione. Ci sono quattro fattori per compensare questo svantaggio alle stesse condizioni al contorno[19]:

1. Aumentando il tempo di ritenzione dell'additivo nel sistema di rimozione.
2. Condizionamento del gas di scarico.
3. Rigenerando le superfici di additivo.
4. Modificando le proprietà dell'additivo.

Aumento della reattività dei prodotti di calce: 1. **Prolungando il tempo di ritenzione**

L'aumento del tempo di ritenzione degli additivi a base di calce è un prerequisito per migliorare l'utilizzo delle particelle. Le principali soluzioni adottate negli impianti sono:

- Un letto fluido circolante nel sistema di purificazione dei gas di scarico.
- Elementi di deviazione nel sistema di dosaggio dell'assorbente.
- Aumento della pressure drop nel filtro a maniche.
- Ricircolo dell'additivo.

Aumento della reattività dei prodotti di calce: 2. **Condizionamento del gas di scarico**

Il condizionamento del gas di scarico induce la formazione di un rivestimento di idrati intorno alle particelle solide, permettendo miglioramenti notevoli sulle prestazioni favorendo la cinetica di reazione rispetto al dosaggio a secco. In contesto industriale sono impiegati un gran numero di processi di condizionamento vengono adottati. Parallelamente si può intervenire sia aumentando l'umidità relativa tramite sistema di iniezione acqua, che applicando uno tra i processi recentemente sviluppati che prevedono l'umidificazione del sorbente nel ricircolo, come ad esempio i processi in seguito riportati:

- iniezione di acqua in un reattore di condizionamento
- iniezione di vapore
- sorbimento a spruzzo
- raffreddamento del gas di scarico in uno scambiatore di calore
- il processo NID
- coclea di umidificazione

Aumento della reattività dei prodotti di calce: 3. **Modificando le proprietà dell'additivo**

Per migliorare la reattività dell'additivo di calce esistono differenti metodi che impiegano processi chimici e/o meccanici in grado di cambiare le caratteristiche della calce come ad esempio:

- attivazione mediante l'aggiunta di materiali inorganici o organici
- miscelazione con altre sostanze

- modifica della distribuzione granulometrica
- modifica della struttura superficiale
- modifica della struttura dei pori

Negli ultimi 20 anni, la velocità di conversione è stata migliorata con successo attraverso l'aumento della superficie di reazione, che è stata ottenuta producendo idrossido di calcio con una superficie specifica maggiore. I metodi per ampliare le superfici di reazione e quindi aumentare la superficie specifica sono principalmente i processi di macinazione, una combustione delicata (gentle burning) del calcare e una selezione appropriata delle condizioni di macerazione[19].

Importanza della superficie delle particelle

A livello chimico, la superficie delle particelle determina come due sostanze reagiscono tra loro. La reattività è proporzionale alla superficie delle particelle. Per questa ragione, la superficie delle particelle è il più importante indicatore per la definizione della capacità di assorbimento della calce. Un altro metodo consiste nell'ingrandire la superficie esterna della particella, poiché la superficie della particella aumenta quando la dimensione della particella aumenta quando la dimensione della particella diminuisce. In seguito, vengono confrontati due metodi diversi[19].

Superficie e porosità interna

L'assorbimento è molto influenzato dalla superficie specifica. Sebbene la superficie specifica dipenda dalla dimensione delle particelle, è anche influenzata dalla porosità e dalla scabrezza come dalla forma delle particelle. La superficie specifica viene determinata attraverso il processo BET. In *tabella 17* si riportano le superfici specifiche dei diversi agenti sorbenti [19].

Tabella 17 Superfici specifiche per ogni agente sorbente.

Agente Sorbente	Superficie specifica [m ² /g]
Ossido di Calcio CaO	1-3
Idrossido di Calcio Ca(OH)₂	15-18
Coke attivi AC	300-400
Carboni Attivi AK	500-1600
Zeoliti Z	4-90

Prove ed Analisi

In questa sezione si trattano le prove ed analisi in laboratorio necessarie per la elaborazione della Tesi.

L'obiettivo consiste nel caratterizzare 5 prodotti di calce idrata differenti e valutarne la capacità ad assorbire acido cloridrico.

I cinque prodotti vengono identificati come Campione 1, 2, 3, 4 e 5; e non è nota la loro esatta natura, perciò, sono necessarie delle analisi descrittive per poterli caratterizzare e per individuare le proprietà peculiari al campione. In alcuni casi verrà impiegato un campione di calce idrata noto nominato campione 0 utile per dare un confronto e un riferimento durante alcune prove.

Le analisi effettuate su ciascun campione sono:

- Analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy)
- Analisi al XRD (X Ray Diffraction)
- Prove di Assorbimento su impianto sperimentale
- Analisi sui Reagiti

In seguito, verranno descritte le tecniche e i principi che stanno alla base delle analisi precedentemente elencate.

Analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy)

Il microscopio elettronico a scansione, noto tipicamente con l'acronimo SEM (scanning electron microscope), fa parte dei Microscopi elettronici.

Il microscopio elettronico a scansione a differenza del microscopio ottico che usa la luce, impiega elettroni permettendogli così di raggiungere una migliore risoluzione. Consente di investigare le microstrutture, e relativamente a una microanalisi è in grado di elaborare le composizioni chimiche di materiali organici e inorganici. Le analisi al SEM appartengono, infatti, a una categoria di analisi che impiegano un fascio di elettroni per generare immagini ad alta risoluzione di campioni di materiale. Al contrario della microscopia ottica tradizionale che non è in grado di scendere sotto i 200 nm, il SEM può offrire una risoluzione nell'ordine dei nm, per questo motivo è ampiamente utilizzato per numerose applicazioni.

Una sorgente elettronica, comunemente un filamento in Tungsteno, genera un flusso di elettroni che viene concentrato da un sistema di lenti elettromagnetiche messe in serie e deflesso da una lente obbiettivo. La lente obbiettivo permette la scansione delle aree del campione grazie alla sua capacità di rifocalizzare e di controllare la deflessione del fascio che la attraversa [20].

L'interazione tra elettroni e materia viene rilevata e convertita in un segnale elettrico che una volta trattato e amplificato, viene modulato in segnale televisivo. L'intensità del segnale in un punto di campione è proporzionale alla luminosità del pixel del monitor monocromatico [20].

Un rivelatore specifico cattura gli elettroni e li trasforma in impulsi elettrici che vengono trasmessi in tempo reale a uno schermo. Si ottiene un'immagine ad alta risoluzione e grande profondità di campo in bianco e nero. In questo modo le immagini al SEM risultano molto intuitive e facili da comprendere.

Le condizioni operative sono di vuoto spinto (con pressioni inferiori a 10^{-3} Pa, per permettere la produzione. Il campione deve essere preparato in modo da renderlo conduttivo e messo a terra, per evitare che si verifichi una zona di accumulo di carica nella zona di analisi che renderebbe l'osservazione impossibile [20].

Componenti principali

Il SEM è un sistema composto dai seguenti elementi:

- la sorgente elettronica di elettroni, costituita da un filo di tungsteno;
- le lenti all'interno della colonna dove avviene il passaggio degli elettroni, per la focalizzazione del fascio;
- Rilevatori che acquisiscono il segnale originato dalla interazione tra elettroni e campione;
- la camera che ospita il campione sottoposto all'analisi.

In *figura 15* si riporta lo schema che costituisce il SEM.

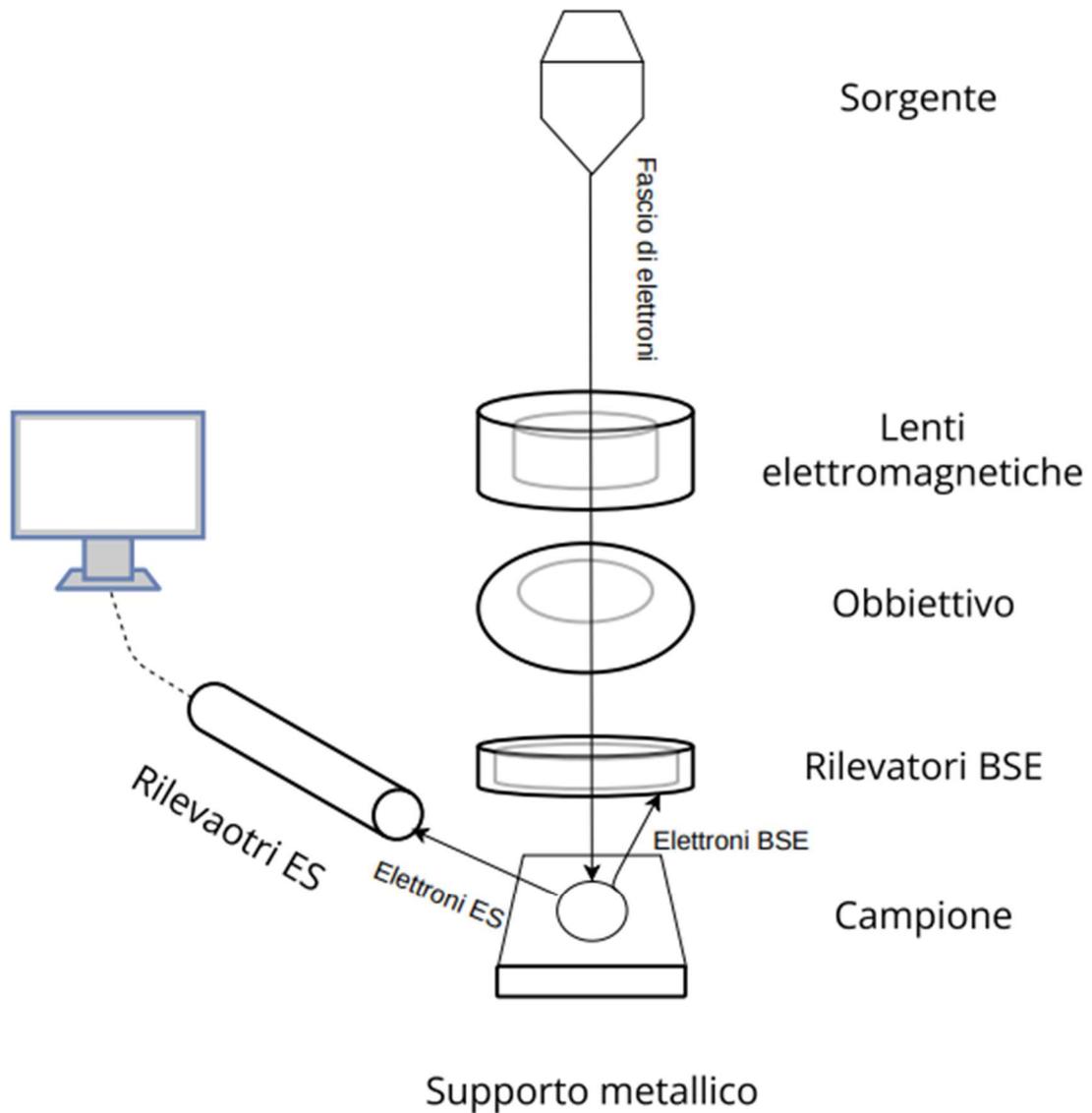


Figura 21: Schema Elementi SEM

La sorgente elettronica, o anche Gun, produce un fascio tramite estrazione di elettroni e accelerazione. Le sorgenti tendenzialmente operano per effetto termico con qualche eccezione che funzionano con fenomeni quantistici come il Field Emission.

Le prestazioni e le capacità delle sorgenti dipendono dalle seguenti grandezze/parametri:

- Diametro cross-over d_0 , è il diametro del fascio all'estrazione, minore è d_0 maggiore sarà la risoluzione.
- Variazione energetica all'estrazione ΔE_{est} , è la differenza di energia massima degli elettroni estratti. Questo parametro se ha valori elevati può indurre ad aberrazioni cromatiche dopo la focalizzazione.
- Brillanza β , grandezza relativa all'intensità del fascio, viene misurato in $A\ cm^{-2}\ srad^{-1}$, le microanalisi chimiche più accurate richiedono un valore elevati di β anche se possono portare a fenomeni di diffrazione.

Esistono le seguenti tipologie di sorgenti elettroniche:

Sorgente termoionica in tungsteno W, composta da un filamento in tungsteno. Sono presenti nei SEM convenzionali e conferisce prestazioni medio basse ma con costi contenuti.

Sorgente termoionica in esaboruro di lantanio LaB_6 , conferisce una risoluzione migliore della sorgente in W, e dispone di una brillantezza circa 30 volte superiore e una vita media 10 volte più lunga. Consente una corrente elettronica capace di generare raggi X caratteristici per effettuare microanalisi chimiche, richiede un vuoto più spinto di almeno 10^{-6} mbar.

Sorgente puntuale cold FE, tecnologia nettamente più performante rispetto alle sorgenti termoioniche. Utilizza l'effetto Field Emission (FE), sono richieste però pressioni significativamente basse, inferiori a 10^{-8} Pa non strutturalmente compatibili da SEM convenzionali. È munita di una estremità in tungsteno a cuspidata e un raggio di raccordo estremamente piccolo. Sebbene goda di elevate prestazioni è affetta da instabilità nell'emissione rendendola inefficace per le microanalisi.

Sorgente puntuale thermal FE, Anche questa sorgente sfrutta il fenomeno FE. È meno performante rispetto alla cold FE ma dispone di elevati correnti di fascio garantendo un'elevata efficienza in microanalisi.

Nella seguente *tabella 18* viene riportato il confronto tra le diverse sorgenti.

Tabella 18: Confronto parametri sorgenti SEM

Sorgente	d_0 [μm]	ΔE_{est} [eV]	β [$A\ cm^{-2}\ srad^{-1}$]
Termoionica in W	20-30	1-3	$0.3-2 \cdot 10^5$
Termoionica in LaB_6	10-20	0.5-2	$1 \cdot 10^8$
Puntuale cold FE	0.002-0.005	0.2-0.5	10^8-10^9
Puntuale thermal FE	0.025-0.05	0.5	10^7-10^8

Lenti elettromagnetiche

Nel SEM per permettere la focalizzazione del fascio e diminuirne il diametro, si utilizza una serie di lenti elettromagnetiche. Sono composte da un interfero toroidale avvolto da spire che generano un campo magnetico in grado di interagire e deflettere gli elettroni del fascio. Nella serie di lenti sono presenti delle aperture che filtrano gli elettroni diminuendo la grandezza del fascio.

L'ultima lente ha la funzione di obiettivo, è costituito da un sistema di bobine che consentono la deflessione dell'asse del fascio, eseguendo la scansione.

Regolando la tensione di eccitazione delle bobine EHT e la distanza del campione WD è possibile realizzare la focalizzazione delle lenti. Successivamente alla messa a fuoco, un SEM convenzionale munito di sorgente termoionica può raggiungere fino a 5-10 nm di diametro del fascio mentre un SEM con sorgente puntuale anche 1-2 nm.

Rilevatori

Le interazioni tra campione ed elettroni vengono acquisite da appositi detector, che consentono di estrapolare informazioni a seconda della natura, energia e lunghezza d'onda, necessarie per l'analisi del campione.

I rilevatori Everhart-Thorley consentono l'acquisizione degli elettroni secondari. È installato con una certa angolazione rispetto al fascio ed è caratterizzato da una gabbia metallica su cui viene applicata una tensione di 200V. In questo modo il rilevatore è in grado di indirizzare gli elettroni secondari e indirizzarli in un canale, nominato light guide, in cui l'energia degli elettroni viene trasferita ai fotoni che verranno letti da un fotomoltiplicatore. Il segnale dopo essere stato filtrato ed amplificato viene trasmesso a un monitor.

I rilevatori BSE invece permettono la lettura degli elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electron). È posizionato in corrispondenza della lente obbiettivo ed è composto da una giunzione p-n ricoperta da una lamina d'oro.

Esistono in altri tipi di rilevatori che premettono di eseguire analisi differenti come EDS e WDS, Rivelatore di elettroni Auger e EBSD.

Osservazione

Il campione al SEM può essere osservato rilevando gli elettroni secondari o retri diffusi.

Viene definito **volume di interazione** tutto il volume di campione che viene colpito dal fascio di elettroni. Infatti, gli elettroni essendo molto più piccoli degli atomi del campione, non si limiteranno solo a interagire con la superficie ma andranno in profondità. La geometria del volume è strettamente dipendente dal numero atomico del campione Z. Per atomi con numero atomico Z basso, il volume di interazione avrà una geometria "a pera" stretto in superficie che si allarga in profondità. All'aumentare di Z invece gli elettroni faticano a penetrare in profondità e il volume di interazione assomiglia maggiormente a una calotta sferica.

Gli elettroni acquisiti dai rilevatori possono provenire da profondità differenti del volume di interazione fornendo informazioni diverse.

Esistono 4 tipologie diverse di elettroni a seconda della profondità da cui provengono;

- **Elettroni Auger**, provengono dalle zone più superficiali 1-5 nm di profondità. Hanno energia compresa tra 50–1000 eV e possono essere impiegati per le microanalisi.
- **Elettroni Secondari SE**, Possiedono un'energia compresa tra 0 e 50 eV e sono emessi dagli strati superficiali del campione 5-50 nm. Vengono comunemente impiegati per analizzare la morfologia superficiale.
- **Elettroni retrodiffusi BSE**, comprendono la porzione di elettroni del fascio che viene riflessa con energia che varia tra 50 eV fino a quella di incidenza. Generano segnali sostanzialmente compositivi e morfologici e derivano da profondità di centinaia di nanometri. La morfologia della superficie e il numero atomico che caratterizza il volume del campione, influenza la quantità di BSE. L'immagine BSE è quindi permette di individuare i minerali che compongono i campioni.
- **Raggi X**, emergono dalla zona più profonda del volume di interazione dell'ordine di alcuni micron, usati per la microanalisi, specifici degli elementi che sono presenti all'interno del volume di campione in esame, possono essere individuati in base alla lunghezza d'onda WDS o dell'energia EDS. L'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento campione.

Processo di Prova

Gli elettroni emessi dalla sorgente posta nella parte superiore della colonna, vengono accelerati verso la parte inferiore e condotti attraverso una serie di lenti e aperture che formano un raggio sottile di elettroni che colpiscono il campione. Le due lenti elettromagnetiche presenti all'interno dei microscopi elettronici sono il condensatore e l'obiettivo. Il condensatore è in grado di regolare il numero di elettroni del fascio per una certa apertura, e la lente obiettivo permette la focalizzazione degli elettroni sul campione. Il campione è inserito su un supporto metallico all'interno di una camera messa sottovuoto. Il fascio elettronico ad elevata energia 20 eV dall'interazione con la superficie del campione genera una serie di segnali che vengono acquisiti dall'apposito detector[21].

I segnali vengono processati tramite amplificatori elettronici vengono visualizzati come variazioni di luminosità su schermo di un computer. Ogni posizione del raggio sul campione è sincronizzata con un pixel della memoria video del computer. l'immagine che si crea quindi è una mappa di distribuzione dell'intensità del segnale emesso dalla superficie scansionata del campione. I primi microscopi sviluppavano l'immagine su pellicola ma tutti gli strumenti moderni impiega immagini digitali.

Analisi XRD (x Ray diffraction)

Questa metodologia di prove permette un'analisi semi-quantitativa o quantitativa su qualsiasi sostanza cristallina, fornendo informazioni generali sulla struttura atomica e molecolare del campione testato. La tecnica consiste nella caratterizzazione superficiale e analisi strutturale dei materiali attraverso indagini non distruttive. Ad esempio, come si può verificare la formazione di ossidi, transizioni di fase o ricristallizzazione. Inoltre, viene impiegato per descrivere lo stato tensionale e di compressione del campione[22].

La misura della analisi si basa sull'interferenza tra le radiazioni dei raggi X con il reticolo cristallino del campione. La radiazione è caratterizzata da una lunghezza d'onda, e viene diffranta dal reticolo.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, caratterizzati da una lunghezza d'onda che varia tra 10^{-9} e 10^{-12} m.

La diffrazione è un fenomeno tipico di ogni tipo onda, si presenta quando l'impulso ondulatorio percorre delle fenditure aventi dimensioni simili alla sua lunghezza d'onda. La propagazione dell'onda incidente sulla fenditura cambierà direzione. Gli estremi della fenditura si comportano da sorgenti di radiazioni sferiche, il cui involuppo genera fenomeni di interferenza. Come risultato si ottiene la produzione di frange di diffrazione.

I cristalli sono sistemi periodici di atomi equidistanti e paralleli con distanza interatomica con ordine di grandezza dell'Angstrom 10^{-10} . Avendo i raggi X una lunghezza d'onda comparabile con la distanza interatomica, l'interazione tra la radiazione e il reticolo cristallino è sostanzialmente una diffrazione in cui ogni atomo è sorgente secondaria di radiazione, dando luogo a uno scattering elastico[22].

La legge di Bragg correla la lunghezza d'onda della radiazione (λ) con la distanza interplanare (d) attraverso l'angolo di diffrazione (θ).

$$2d\sin(\theta) = m\lambda$$

Dove m è un numero intero positivo.

Generalmente i diffrattometri a raggi X sono basati sullo schema Bragg-Mentano.

La sorgente durante la prova rimane in posizione fissa in tanto il campione e il detector ruotano con una certa frequenza angolare. Per eliminare alcune linee dello spettro dei raggi X in modo da monocromatizzare la radiazione incidente si applica un filtro al nickel.

I reticoli cristallini sono 14 e si suddividono in 7 sistemi di simmetria, definiti dalle costanti cristallografiche (a,b,c e α, β, γ). Le proprietà di ciascun reticolo vengono determinate dalla cella primitiva che rappresenta l'unità ripetitiva di minor dimensione avente solamente un sito reticolare. Il cristallo viene tipicamente descritto dalla cella convenzionale, questa cella possiede un volume solitamente maggiore rispetto a quella primitiva e contiene più siti reticolari ma rappresentativo delle proprietà simmetriche del cristallo. *Tabella 19*

Tabella 19 Sistemi Cristallini [22]

Sistema	Costanti cristallografiche	
Sistema Triclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Sistema Monoclinico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Sistema Romboico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Sistema Tetragonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Sistema Esagonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	
Sistema Trigonale	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	
Sistema Cubico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Dalla cella convenzionale del reticolo si determinano i piani cristallini. Un piano cristallino è definito univocamente da una terna di valori noti come indici di Miller(h,k,l), i piani paralleli formano una famiglia di piani, con uguali proprietà cristallografiche. L'ordine di diffrazione fondamentale è stabilito dai piani aventi la terna più bassa a una direzione cristallografica data, gli ordini di diffrazione superiore vengono definiti dai piani interposti fra i piani fondamentali.

Il diffrattogramma è il grafico che si ottiene dalla prova di diffrazione ai raggi x, nel quale viene riportato l'andamento dell'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione. Ogni tipo di materiale è associato a un diffrattogramma caratteristico [22].

Usando la relazione di Bragg si possono ricavare le distanze interplanari a partire dagli angoli di diffrazione, e noti gli indici di Miller si ottengono i parametri di cella.

Si possono ricavare 3 informazioni dalla prova, la posizione angolare, l'intensità dei picchi e il profilo picchi. Le caratteristiche del campione che influenzano l'aspetto del diffrattogramma è il grado di cristallinità quindi se è amorfo, semicristallino o cristallino; la rugosità superficiale grossolana/fine/lucida e la purezza [22].

La posizione dei picchi è influenzata dalle distanze interplanari e di conseguenza dagli assi cristallografici. L'intensità dei picchi forniscono informazioni riguardanti alla quantità di radiazione che viene riflessa con la struttura atomica. La forma dei picchi dipende invece dalla morfologia dei cristalli e alla estensione dei difetti.

Ogni picco è caratterizzato dalla terna: angolo di diffrazione 2θ , intensità e ampiezza dei picchi $\Delta\theta$.

L'elaborazione del diffrattogramma consiste nella individuazione nel grafico dei picchi e si raccolgono le relative terne; si calcolano le distanze interplanari mediante la relazione di Bragg. Successivamente si normalizzano le intensità a 100 e si convertono in radianti le ampiezze a mezza altezza. Facendo il confronto con i pattern di diffrazione nei database e si identificano i materiali e i contaminanti presenti.

Una volta identificate le fasi dopo il confronto con gli altri spettri presenti nel database, il software ricava la struttura cristallina della fase, da questo modello calcola uno spettro simulato combinandolo con tutte le fasi identificate e attraverso il metodo Rietveld pesa il contributo di ogni fase facendo una stima della percentuale in peso di tutte le fasi in modo semi quantitativo con un errore del 3-5%. Il metodo Rietveld crea un modello di diffrazione teorico sulla base della struttura cristallina e informazioni strumentali e microstrutturali che verrà confrontato con i dati osservati. Viene scelto il modello che risulta avere la minima differenza con i dati osservati (procedura a minimi quadrati) variando i parametri [23].

L'impianto è composto da un generatore di raggi x, un collimatore che rende il fascio di raggi x paralleli, una camera porta campione e un rivelatore dei raggi diffranti.

Prove di Assorbimento

Metodologia e processo

L'attività principale della seguente Tesi consiste nel testare la capacità di cinque campioni diversi di calce idrata ad assorbire l'acido cloridrico a diverse temperature.

Le prove di assorbimento sono state effettuate all'interno del laboratorio chimico presente nel Dipartimento di Ingegneria per Ambiente, Territorio e Infrastrutture del Politecnico di Torino.

La prova consiste nel fare fluire una miscela di acido cloridrico HCl, concentrata 548 ppm, all'interno di un reattore contenente 3 g di campione da testare, disposto in modo da formare uno strato di circa 5 mm.

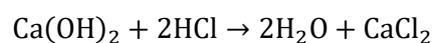
In questo modo il gas verrà a contatto con il materiale sorbente e reagirà con esso, il comportamento del reattore può essere assunto come quello di un reattore CSTR (Reattore continuo a serbatoio agitato).

La porzione di HCl non reagita con il campione viene condotta a un assorbitore costituito da un volume d'acqua ultrapura di 100 ml.

Le prove sono state eseguite a una pressione di 20 mbar e la velocità di flusso pari a 0,3 m/s. La durata delle prove inizialmente era stata fissata a 30 minuti con prelievi a 5, 10 e 20 minuti; dai primi risultati si è osservato che il comportamento dei campioni con il passare del tempo variava e che le condizioni di stazionarietà erano ancora lontane. Per questo motivo si è deciso di aumentare la durata della prova a 60 minuti con prelievi anche a 30 e 45 minuti in modo da poter confrontare i diversi campioni ai tempi di esercizio tipici dei filtri a maniche negli impianti di combustione che possono variare da 30 a 60 minuti.

Per determinare l'efficienza dell'assorbitore si sono realizzate delle prove senza il campione ("prove a vuoto"), dalle quali si è determinata un'efficienza del 56%.

All'interno del reattore avviene il contatto tra l'acido cloridrico e il campione. I campioni testati sono principalmente costituiti da calce idrata $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e che con HCl partecipano alla seguente reazione:



All'interno del reattore l'accumulo nel tempo di Cloro è dato dalla equazione:

$$\frac{dN}{dt} = Fi - Fu$$

Dove:

- N è il numero di moli della specie di cloro;
- F_i è il flusso molare in entrata;
- F_u è il flusso molare in uscita.

Che in termini di massa essendo le prove effettuate a temperatura e flusso costante diventa:

$$\frac{dM}{dt} = q_i - q_u$$

Dove:

- M è la massa della specie di cloro;
- q_i è il flusso in massa in entrata;
- q_u è il flusso in massa in uscita.

Integrando è possibile definire la massa accumulata (M) all'interno del campione al termine del tempo di prova (t_f) come la differenza tra la massa totale entrante M_i e la massa totale uscente M_u .

$$M = M_i - M_u$$

$$M_i = \int_0^{t_f} q_i dt$$

$$M_u = \int_0^{t_f} q_u dt$$

Come riportato in *Figura 22* sono stati definiti 5 punti per semplificare la descrizione dei calcoli effettuati per determinare la massa accumulata dal campione a fine prova:

- Punto a: punto a monte del reattore.
- Punto b: all'interno del reattore.
- Punto c: punto a valle del reattore.
- Punto d: all'interno dell'assorbitore.
- Punto e: punto a valle dell'assorbitore.

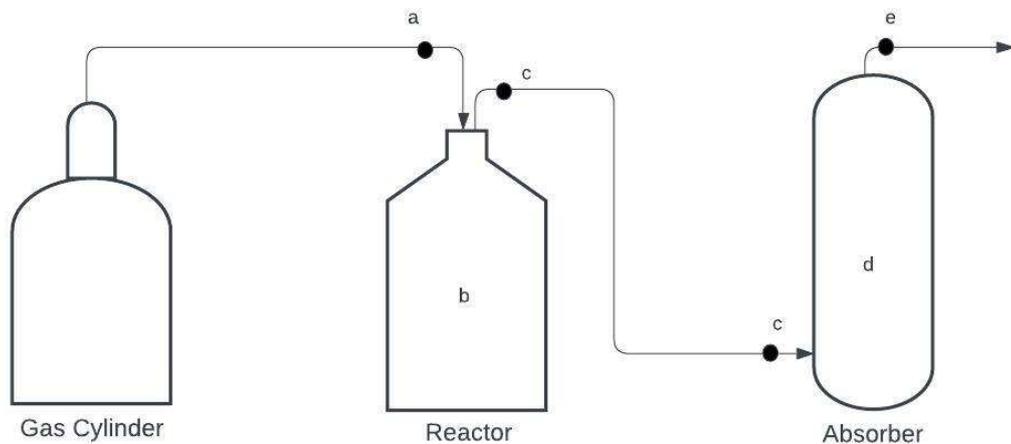


Figura 22: Schema del processo semplificato con i punti definiti.

Al termine di ogni prova si estrae quindi con una siringa 2,5 ml di soluzione presente nell'assorbitore e si inserisce nel cromatografo ionico in modo da misurare la concentrazione di cloruri assorbita dalla colonna d'acqua. Moltiplicando la concentrazione misurata (C_d) per il volume della soluzione (V_d) si ottiene la massa di cloro assorbita (M_d) a fine della prova come descritto dalla formula:

$$M_d = C_d * V_d$$

Nota la massa assorbita M_d e l'efficienza dell'assorbitore η si può ricavare la massa di cloro in uscita dal sistema (M_e) e quella in entrata nell'assorbitore (M_c) a fine prova con le seguenti equazioni:

$$M_e = M_c(1 - \eta)$$

$$M_c = \frac{M_d}{\eta}$$

La massa entrata nell'assorbitore è la stessa uscita dal reattore (M_c), mentre la massa in entrata nel reattore M_a al termine della durata della prova (Δt) a portata in massa (q) costante, si ottiene tramite l'uguaglianza:

$$M_a = q * \Delta t$$

Per determinare dunque la massa assorbita M_b durante la prova si sottrae la massa in uscita dal reattore (M_c) alla massa in ingresso (M_a).

$$M_b = M_a - M_c$$

In fine si sono condotte una serie di prove aggiuntive, misurando la concentrazione di cloro presente nei campioni dopo la prova. Le misure si sono svolte prelevando 1 g di campione ed è stato disciolto in una soluzione 100 ml di acqua ultrapura e fatta miscelare per 4 ore su un agitatore magnetico impostando una

velocità di 360 rpm (liv. 3). Successivamente dopo aver filtrato il campione a 0,45 μm è stata misurata la concentrazione con un cromatografo ionico.

È interesse di queste prove valutare anche la capacità di assorbimento dei campioni al variare della temperatura; dunque, le prove sono state ripetute con temperature differenti in particolare a temperatura ambiente 23 C°, e a 150°C.

In *tabella 20* si riassumano i valori dei parametri delle prove.

Tabella 20: Condizioni di Prova

Concentrazione miscela [ppm]	Velocità del flusso [m/s]	Pressione [mbar]	Massa di campione [g]	Temperatura [K]
548	0,3	20	3	295
469				423

Impianto

Le prove sono state svolte utilizzando un impianto in grado di simulare le condizioni di esercizio presenti in un sistema DSI Duct injection sorbent, in particolare quando l'agente sorbente viene trattenuto nel filtro a maniche e interagisce con il gas acido passante dal filtro.

I componenti che costituiscono l'impianto sono:

- Un regolatore di flusso;
- Un sensore di pressione;
- Un reattore CSTR;
- Un assorbitore;
- Uno scambiatore termico

In *figura 63* sono rappresentati gli elementi che compongono l'impianto.

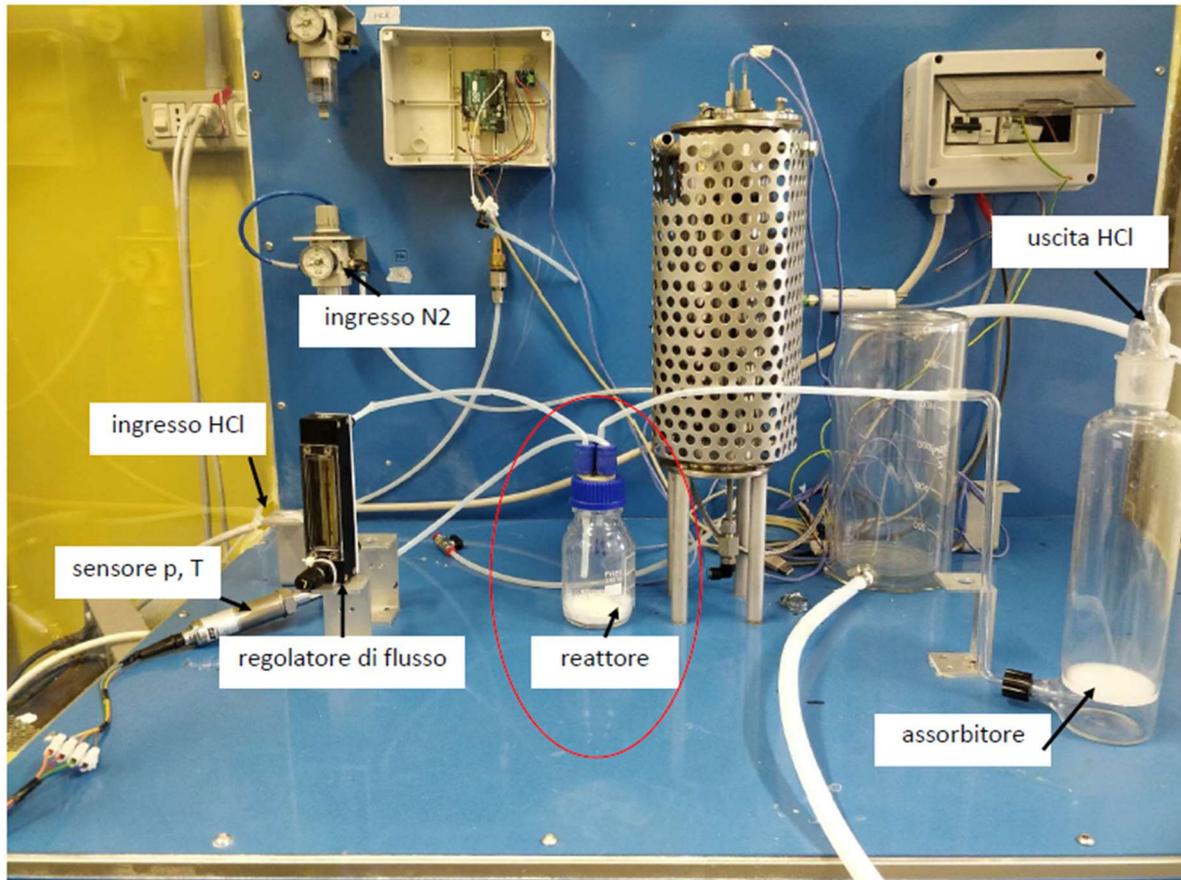


Figura:23 Immagine dell'impianto di laboratorio

La configurazione scelta è stata ottenuta in seguito a diverse prove preliminari che hanno evidenziato le principali esigenze per condurre le prove in modo appropriato. La prima necessità riscontrata è stata quella di ridurre gli elementi in metallo in quanto possono interagire con il cloro e interferire con le misure. Infatti, inizialmente era stata usata una colonna in acciaio dove veniva inserito il campione ma in seguito alle prime prove si è osservato che le concentrazioni misurate nell'assorbitore erano con valori prossimi allo zero. Questo perché il cloro si lega alle pareti e giunzioni metalliche. Così la colonna metallica è stata sostituita da una bottiglia in vetro Duran e le giunzioni sono state ridotte al minimo numero possibile adottando la configurazione con meno elementi. Il secondo aspetto emerso dalle prove preliminari è stato scegliere di mettere il campione all'interno di un reattore siccome nelle prove in cui era stata impiegata una cartuccia con il campione da inserire nella linea del gas, i grani di campione durante la prova si addensavano e il gas avanzava all'interno della cartuccia attraverso vie preferenziali rendendo così la prova non ripetibile e minimizzando la superficie di contatto tra i grani e il gas.

Considerando gli aspetti sopra citati la configurazione più ottimale comprende una linea di gas acido che conduce il gas dalla bombola a un reattore costituito da una bottiglia Duran in vetro, successivamente il gas in uscita dal reattore va all'interno di un assorbitore contenente 100 ml acqua ultrapura con efficienza di rimozione del 56% che permette la determinazione della concentrazione di cloruri assorbiti, e nota l'efficienza dell'assorbitore, di ricavare quelli trattenuti del campione.

Per le prove in temperatura è stato impiegato un reattore in vetro Duran con una camera termica dove viene inserito il campione al suo interno, il quale è collegato a uno scambiatore di calore.

È prevista in oltre una seconda linea attraverso la quale viene fatto defluire l'azoto N_2 per 3 min tra una prova e l'altra in modo da rimuovere eventuali residui generati dalla prova precedente.

A valle delle bombole è presente un regolatore di pressione mentre i flussi di gas vengono controllati attraverso dei regolatori di flusso uno per linea in modo da settare la portata più agevolmente. È stato inoltre inserito un sensore di temperatura all'interno del reattore per poter monitorare la temperatura durante la prova. Entrambe le linee sono composte da tubi in PTFE in modo da permettere le prove in temperatura e risulta inerte ai gas acidi.

Viene riportata la schematizzazione dell'impianto in *figura 64*.

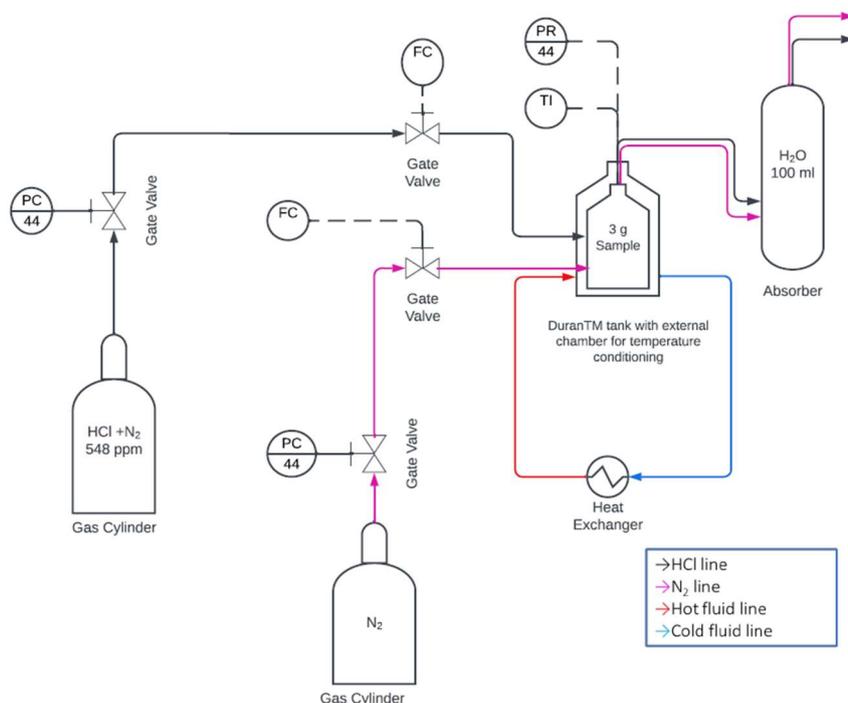


Figura:24 Schema di impianto per le prove di laboratorio

Risultati

Vengono in seguito riportati tutti i risultati delle relative prove.

Risultati Analisi al SEM prima delle prove di assorbimento

Al fine di comprendere al meglio la natura dei campioni testati e per poter effettuare un'interpretazione delle prove di assorbimento più completa sono state effettuate delle analisi al SEM sui campioni. I risultati di queste analisi consistono nella acquisizione a diversi ingrandimenti dei campioni per poter valutare a livello visivo l'aspetto delle particelle, e la elaborazione di spettri in cui vengono individuati i picchi relativi agli elementi presenti in corrispondenza del punto dove è stata svolta la microanalisi.

I Campioni sottoposti alle prove sono 6 (campione 0, 1, 2, 3, 4, 5) provengono da processi di produzione costituiti da materiale da costruzione presumibilmente da calce idrata, ad eccezione del campione 0 che rappresenta un riferimento noto: un campione di calce idrata a disposizione del laboratorio.

Lo strumento impiegato è un microscopio elettronico a scansione, con sorgente termoionica in tungsteno W. È caratterizzato da un diametro crossover d_0 pari a $25 \mu\text{m}$, variazione di energia massima di estrazione ΔE_{est} di 2 eV e una brillantezza pari a $2 \text{ A cm}^{-2} \text{ srad}^{-1}$.

Preparazione del Campione

Per ogni campione è stata prelevata una piccola massa di 8 mg e miscelata in 100 ml di acetone e una goccia di flocculante. Successivamente 10 ml della soluzione sono stati filtrati su membrana di Nylon con porosità 0.45 μm . È necessario, inoltre, ricoprire il campione prelevato da una polvere d'oro in modo da renderlo conduttivo.

Campione 0

Il campione 0 come già anticipato è un campione di riferimento costituito principalmente da calce idrata.

Vengono riportate due acquisizioni a basso e ad alto ingrandimento riferite al Campione 0, come verrà mostrato in seguito la maggior parte dei campioni presentano un aspetto simile.

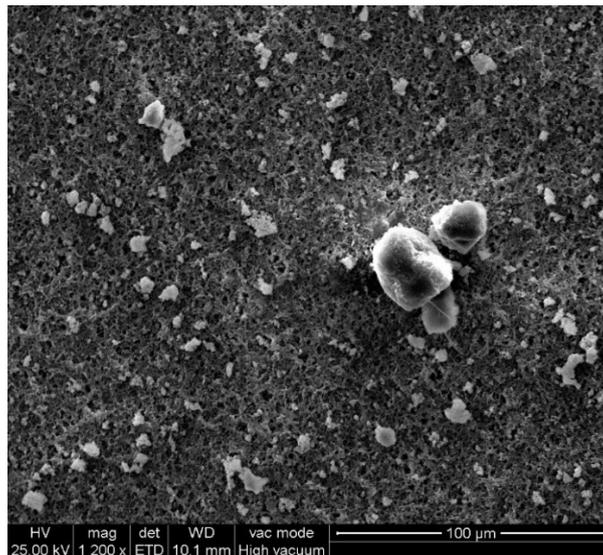


Figura 25: Campione 0, basso ingrandimento

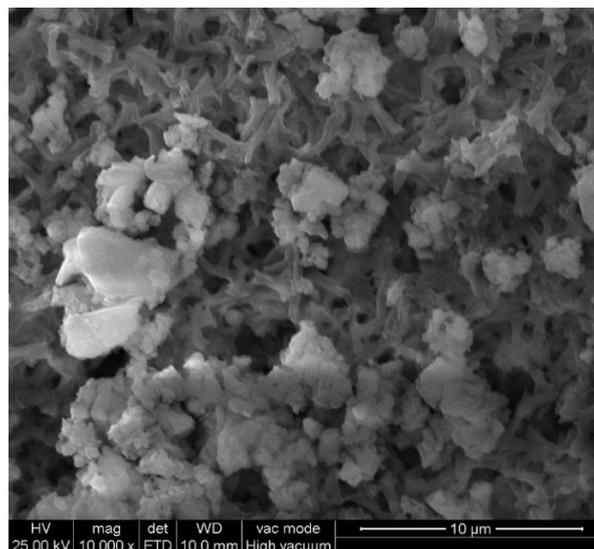


Figura 26 Campione 0, alto ingrandimento

Osservando la *figura 26*, si vedono tre grani molto grossolani, particelle di grandezza di circa 20-25 micron di lato intermedio 5 micron e particelle più fini 1 micron. Inoltre, è visibile la matrice ramificata in nylon che rappresenta il supporto che quindi non è relativo al campione.

Label A:

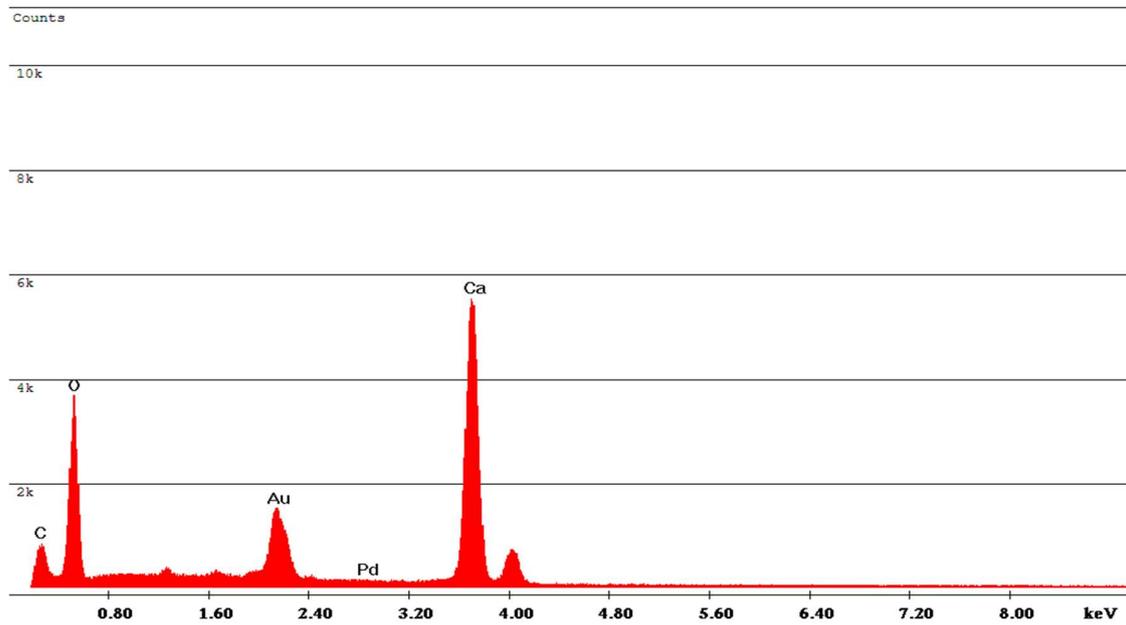


Figura 27: Spettro relativo Campione 0 nella polvere fine

Si individuano facilmente i picchi principali che sono rappresentati dagli elementi calcio (Ca) e ossigeno (O). Il picco invece relativo al carbonio (C), essendo di una intensità limitata, è probabilmente dovuto al supporto necessario per preparare il campione alla prova, che è di materiale organico; mentre il picco relativo all'oro Au anche in questo caso non si tratta di un elemento che costituisce il campione ma è stato inserito per rendere conduttivo il campione. Si può concludere, osservando il rapporto dei picchi, che principalmente la polvere fine potrebbe essere composta da idrossido di calcio Ca(OH)_2 .

Per quanto riguarda i granuli si osserva nel grafico un picco principale di calcio, può essere considerato quindi come calcio puro riconoscibile anche nell'*immagine 28* dalla morfologia e dalla struttura cristallina.

Label A:

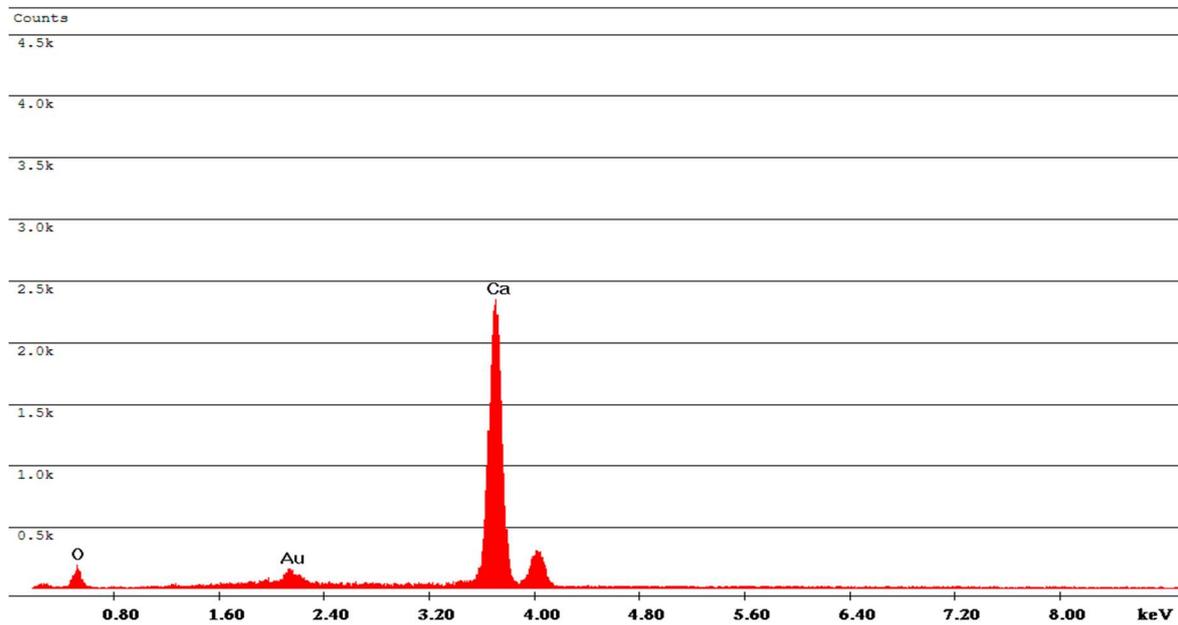


Figura 28 Spettro relativo Campione 0 nel granulo

Campione 1

Anche per quanto riguarda il Campione 1 si osserva nuovamente la coesistenza di grani di grossa dimensione, grani di dimensione intermedia e particelle fini; inoltre, le tre specie granulometriche individuate visivamente si distribuiscono in modo omogeneo su tutto il campionamento, come è visibile dall'*immagine 29*.

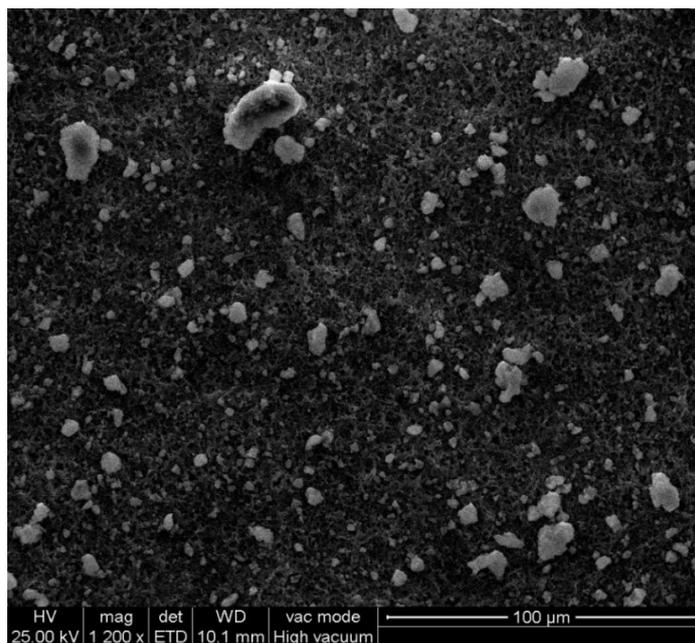


Figura 29: Campione 1 basso ingrandimento

Dopo aver effettuato la microanalisi in corrispondenza del grano più grossolano nella parte superiore dell'immagine, i risultati della microanalisi hanno indicato che il grano è costituito sostanzialmente da Calcio, grafico *immagine 30*.

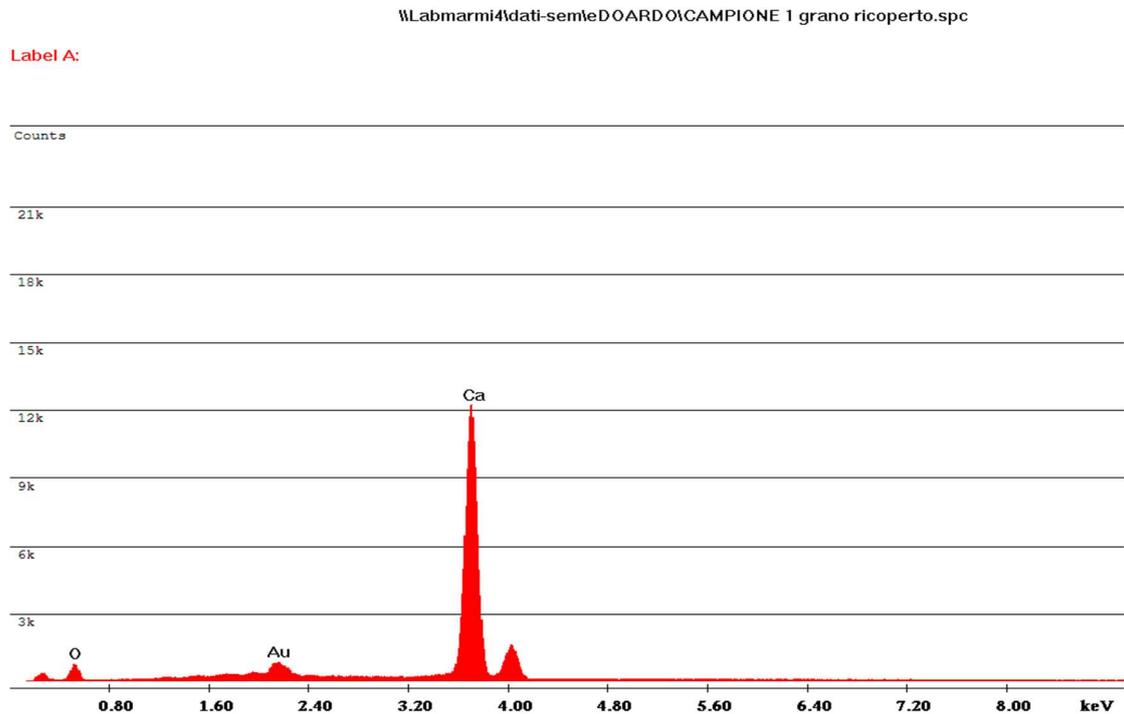


Figura 30: Spettro relativo a granulo grossolano nel Campione1

Invece i grani di dimensione intermedia si presentano con due aspetti diversi, con superficie liscia (*immagine 31*) o ruvida (*immagine32*).

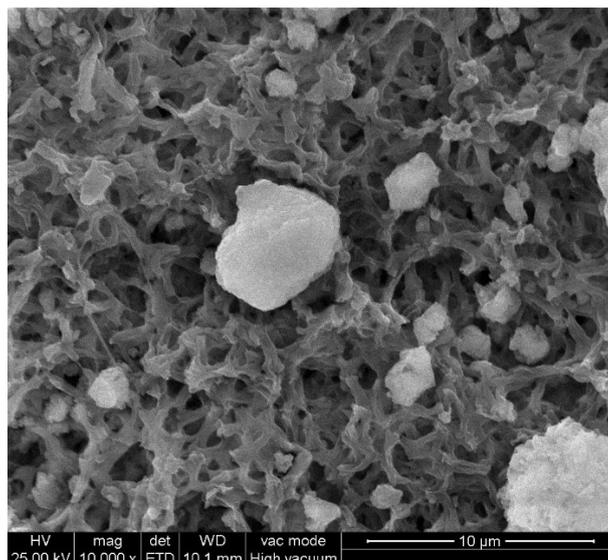


Figura 31 granulo medio liscio Campione 1

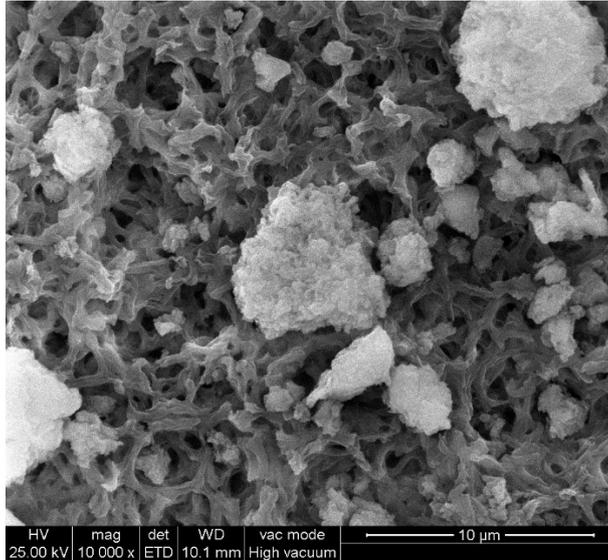


Figura 32 granulo medio ruvido Campione 1

Entrambi gli spettri (figura 33 e 34) mostrano 4 picchi principale quello del carbonio, ossigeno, oro e del calcio, il grano ruvido risulta con un picco di carbonio maggiore ma non dovrebbero appartenere a composti differenti probabilmente si tratta di calce idrata $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o di carbonato di calcio CaCO_3 , la superficie liscia potrebbe essere dovuta un taglio subito dal grano.

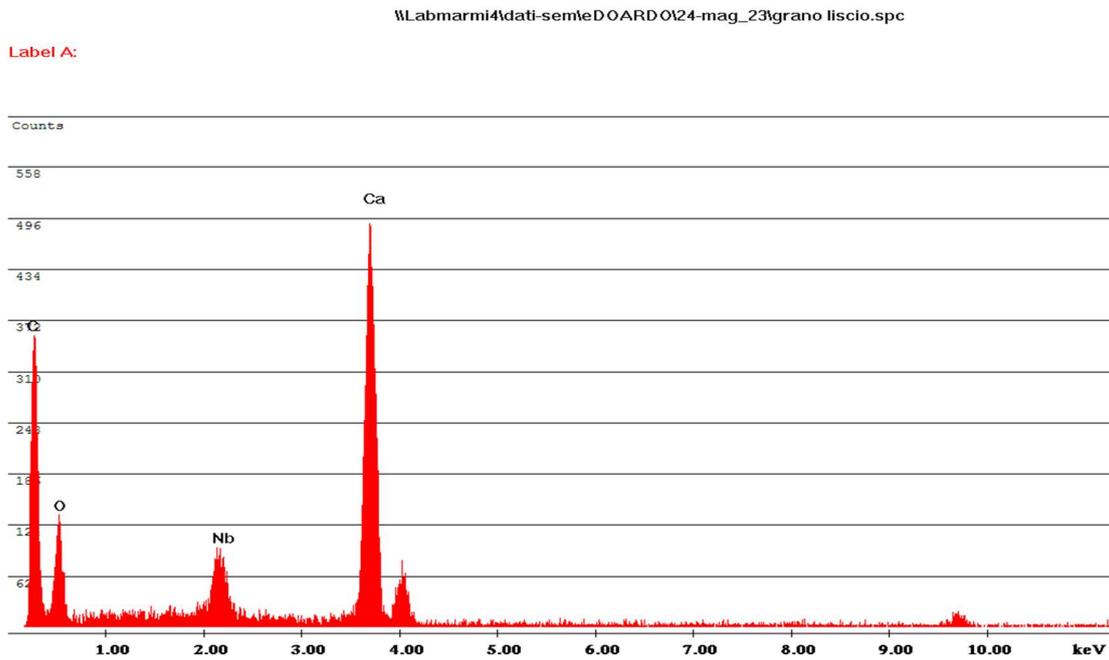


Figura 33 Spettro Campione 1 granulo liscio.

Label A:

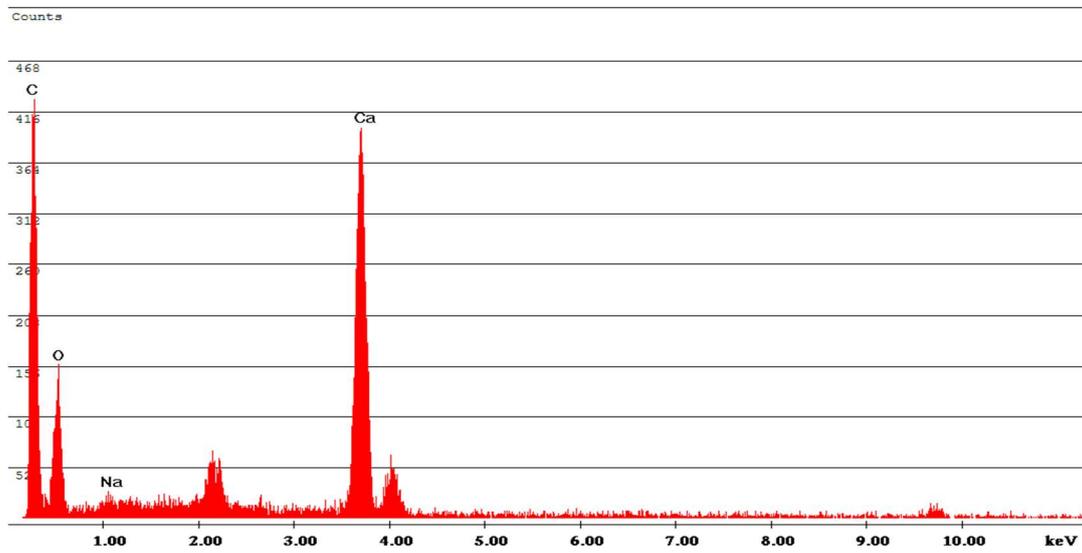


Figura 34: Spettro Campione 1 granulo ruvido.

È stato scelto un punto all'interno della polvere fine nel quale è stata eseguita la microanalisi.

Dallo spettro mostrato in grafico (*immagine 35* emergono due principali picchi relativi all'ossigeno (O) e calcio (Ca), valutando rapporto dell'intensità dei due picchi anche in questo caso potrebbe trattarsi di idrossido di calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Label A:

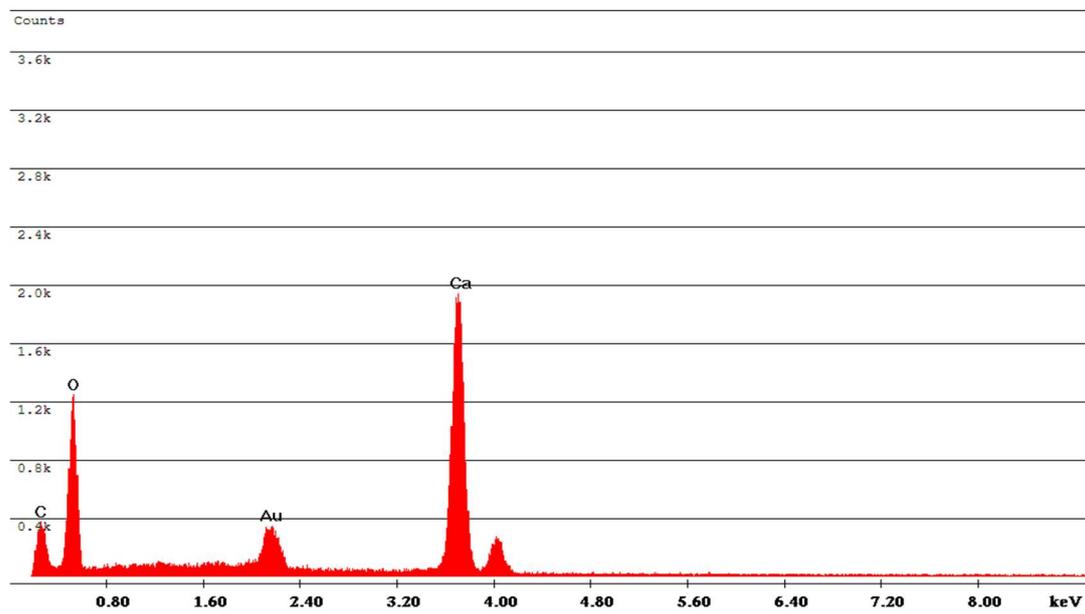


Figura 35: Spettro polvere fine Campione 1

Dunque, anche in questo caso il Campione 1 è formato da una polvere fine con principalmente calce idrata e da granuli di calcio.

Campione 2

Dalle *immagini 36 e 37* rilevate sul campione 2 si può subito osservare la presenza di numerosi granuli ricoperti da particelle molto fini. Il campione sembra più eterogeneo e la differenza di dimensione tra i granuli e polvere fine sembra maggiore rispetto a quella vista nei campioni precedenti.

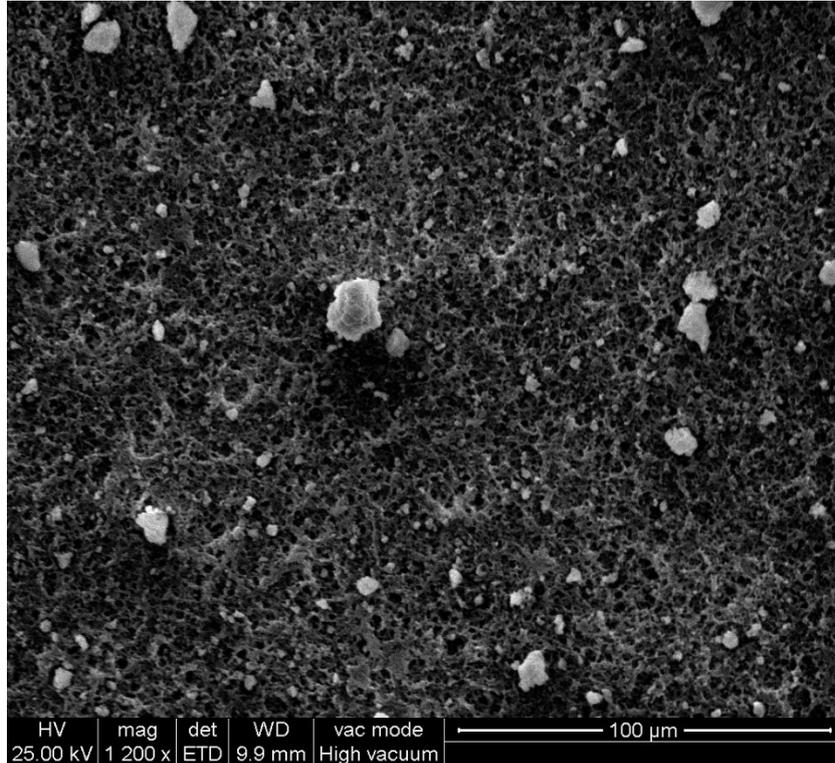


Figura 36 Campione 2 basso ingrandimento

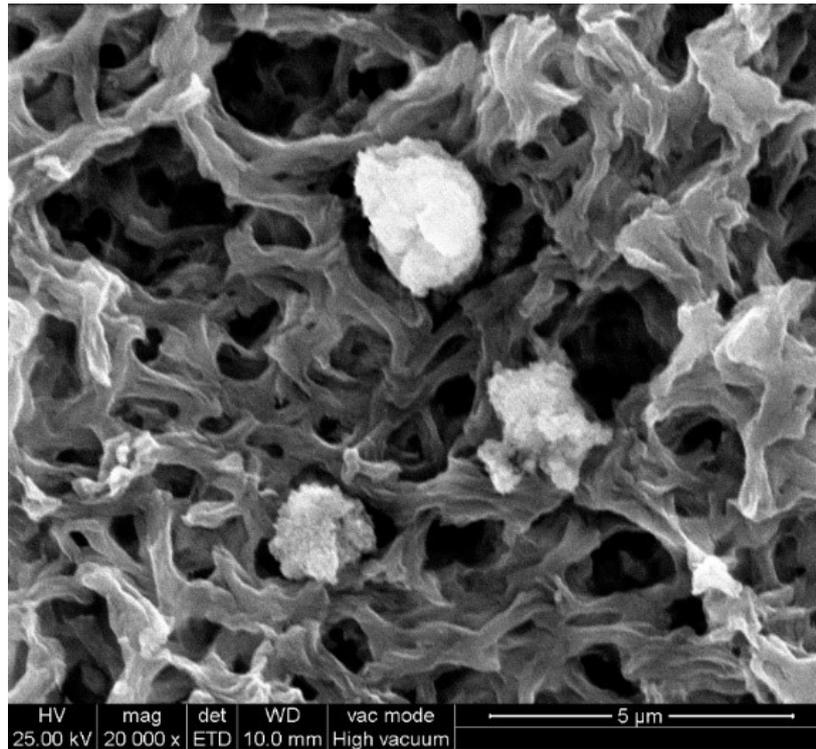


Figura 37 Campione 2 alto ingrandimento.

I campione 2, come gli altri campioni, è principalmente caratterizzato da un picco di calcio e di ossigeno, ma in questo caso l'ossigeno in proporzione al calcio ha un peso minore rispetto agli altri campioni, quindi, potrebbe trattarsi di CaO. Una seconda differenza, seppur di piccola entità, è la presenza di magnesio sotto forma di ossido di magnesio. L'ossido di magnesio MgO e idrossido di magnesio Mg(OH)₂ la loro eventuale presenza potrebbe migliorare la resa di assorbimento specialmente a temperature elevate [24]. *Immagine*
38

Label A:

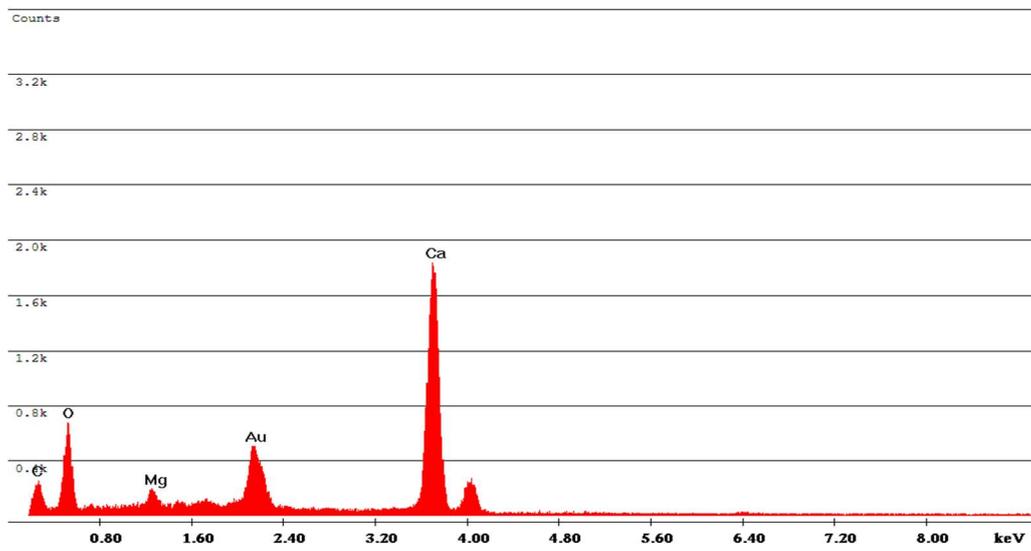


Figura 38: Spettro Campione 2 polvere fine

Campione 3

Il Campione 3, come nei casi precedenti si compone di una polvere fine e dei granuli di maggiore dimensione. Rispetto agli altri campioni sembrerebbe contenere qualche impurezza sporadica. *Immagine 39 e 40.*

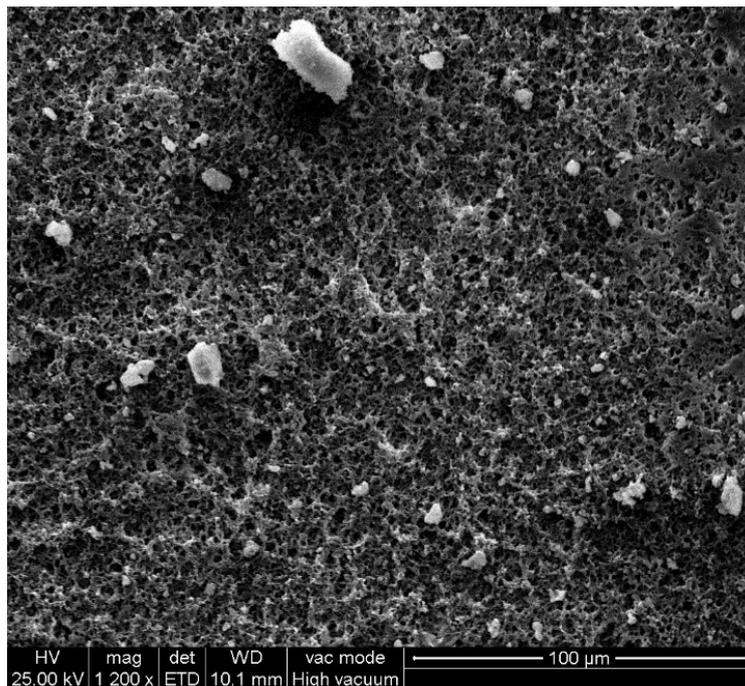


Figura 39 Campione 3 basso ingrandimento

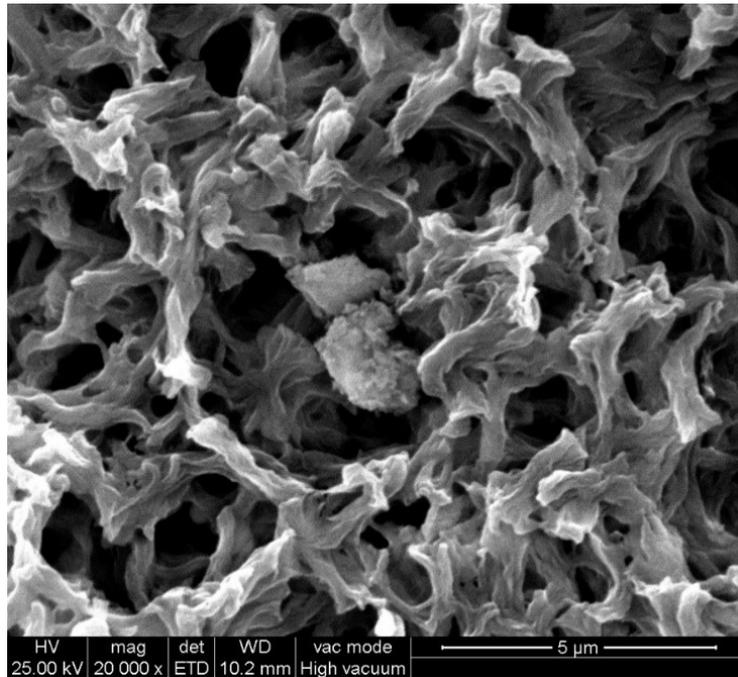


Figura 40 Campione 3 alto ingrandimento

Dalla microanalisi si evince che le particelle sono sostanzialmente costituite da idrossido di calcio come rappresentato dai due picchi di calcio e ossigeno; e non è stata rilevata la presenza di magnesio come viene riportato nello spettro. *Immagine 41*

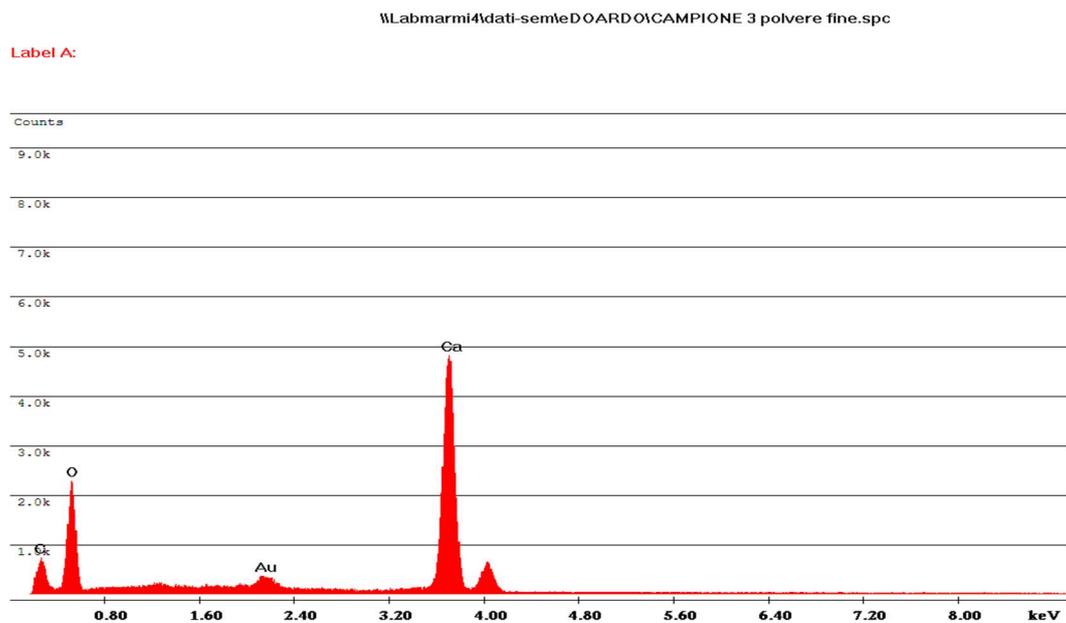


Figura 41 Spettro Campione 3 polvere fine

Inoltre, dalle immagini a basso ingrandimento si sono individuate delle impurità e delle eterogeneità come dei grani più grossolani aventi dimensione dell'ordine di 70-80 micron di diametro come mostrato in *figura 42* e un grano di carbonio di circa 25 micron in *figura 43*.

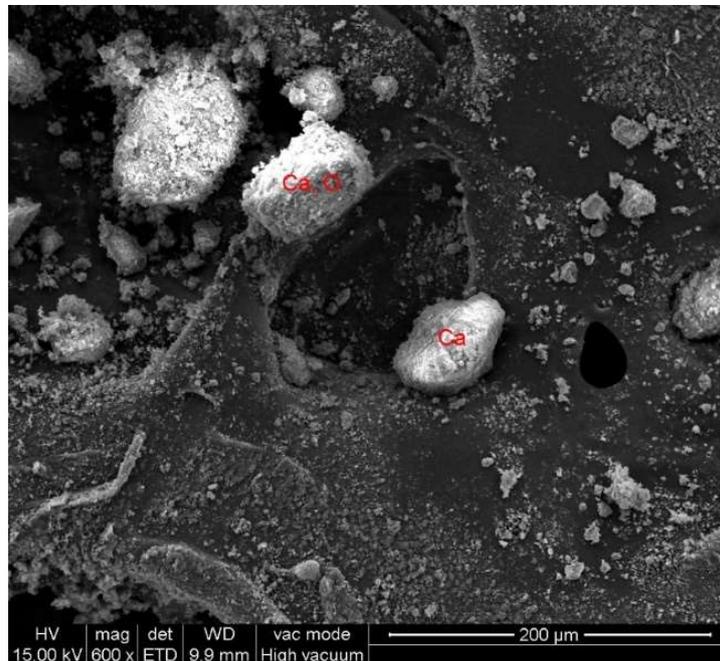


Figura 42 Campione 3 impurezze

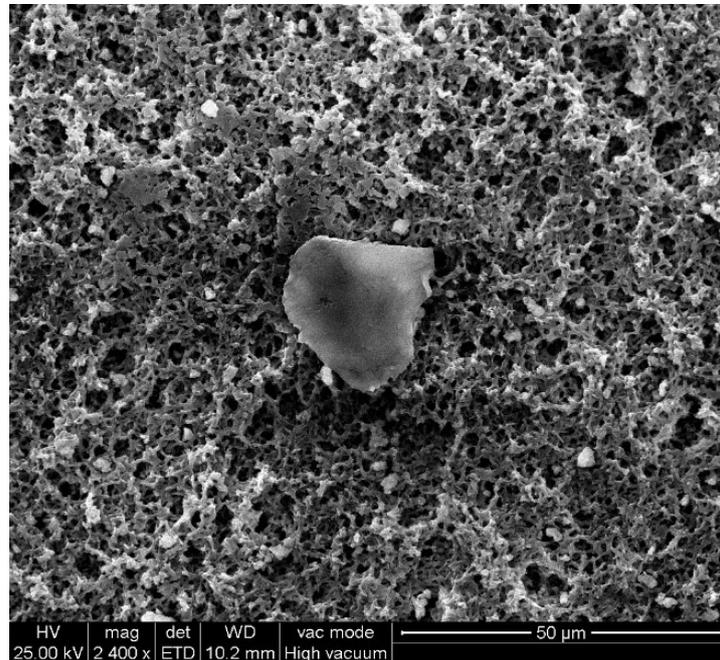


Figura 43 Campione 3 - impurezze

I campioni di calce idrata possono essere caratterizzati da curve granulometriche con due picchi[19], potrebbe esserci quindi la possibilità che anche il Campione 3 sia costituito da una frazione più grossolana. Questa considerazione è solo qualitativa in quanto è valida solo nel punto considerato (quindi non rappresentativa per tutto il campione), è necessario quindi di un'ulteriore conferma da analisi complementari come in grado di stabilire se effettivamente il campione 3 abbia due picchi granulometrici.

La microanalisi relativa al grano di sinistra mostra due picchi in corrispondenza dell'ossigeno e del calcio.

\\Labmarmi4\dati-semieDOARDO\CAMPIONE 3 granetto con polvere.spc

Label A:

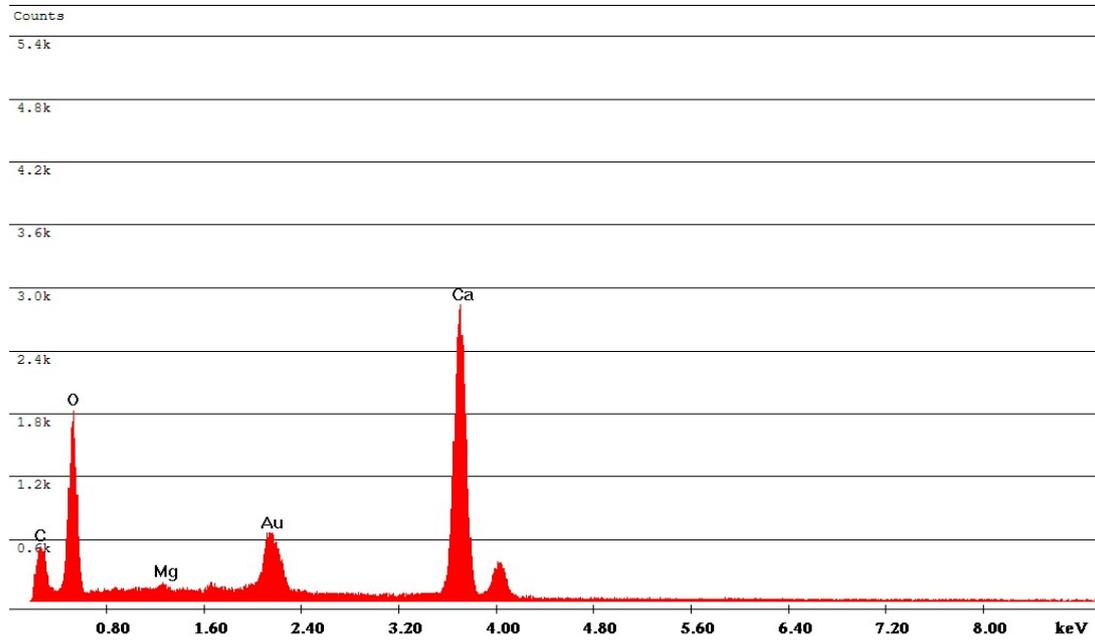


Figura 44: Spettro Campione 3 granulo con polvere sx

Invece la microanalisi sul grano di destra può stabilire che si tratta di calcio puro come evidenziato dal picco in grafico 45.

\\Labmarmi4\dati-semieDOARDO\CAMPIONE 3 granetto con polvere 1b.spc

Label A:

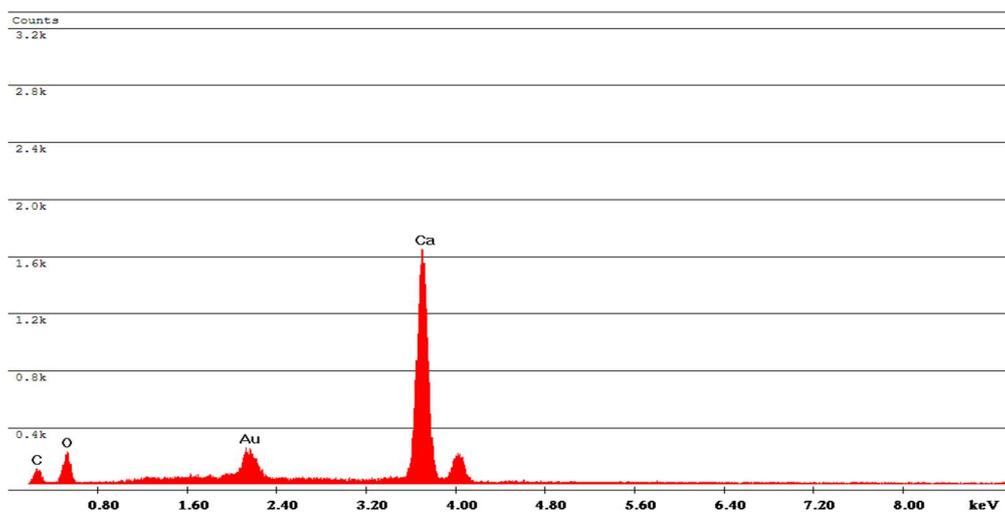


Figura 45 Spettro Campione 3 granulo con polvere dx

In riferimento all'immagine 43 si individua un granulo grossolano presente al centro. Ha un aspetto completamente diverso dagli altri granuli grossolani visti finora infatti non si tratta di un granulo di calcio ma di carbonio come risulta dalla microanalisi immagine 46.

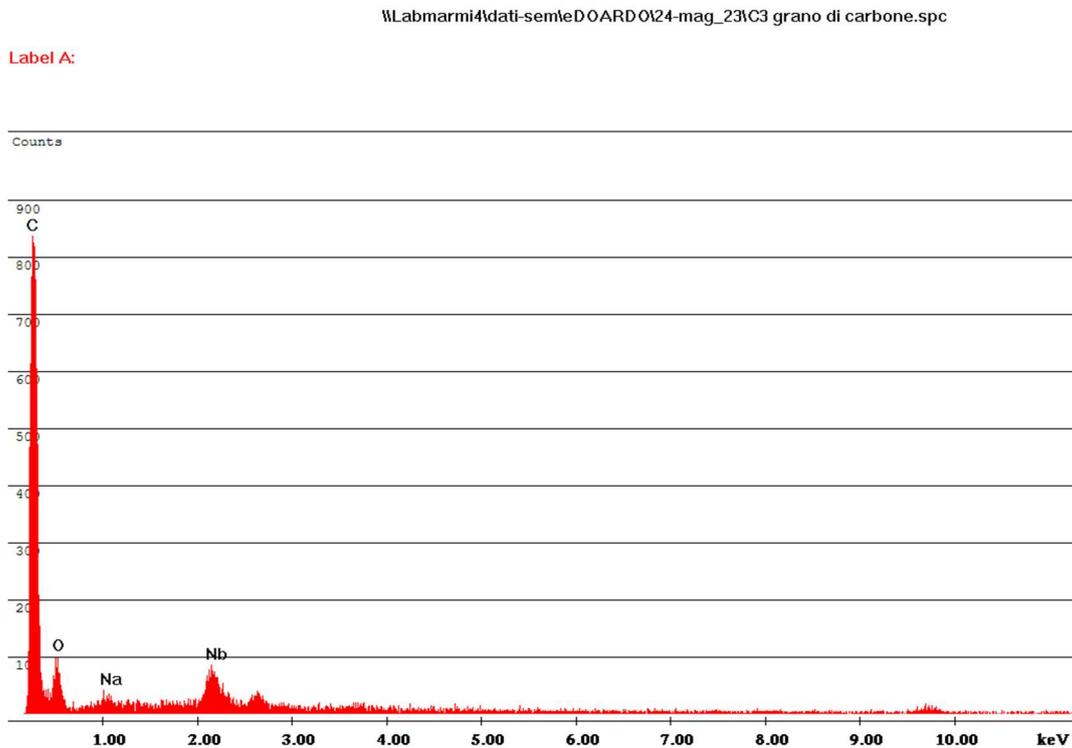


Figura 46 Spettro Campione 3 granulo di Carbonio

Campione 4

Le particelle del Campione 4, anche visibilmente, sembrano le più fini rispetto a quelle presenti negli altri campioni, e tendono ad aggregarsi formando delle strutture a "cavolfiore". Immagini 47-48

Anche maneggiando il campione 4 durante le prove, si percepisce la differenza di consistenza con gli altri campioni, in quanto si rileva la tendenza a formare grumi e agglomerati. Come descritto precedentemente questo comportamento potrebbe compromettere notevolmente la reattività delle particelle con i contaminati acidi e quindi verificarsi una limitata capacità di assorbimento[19].

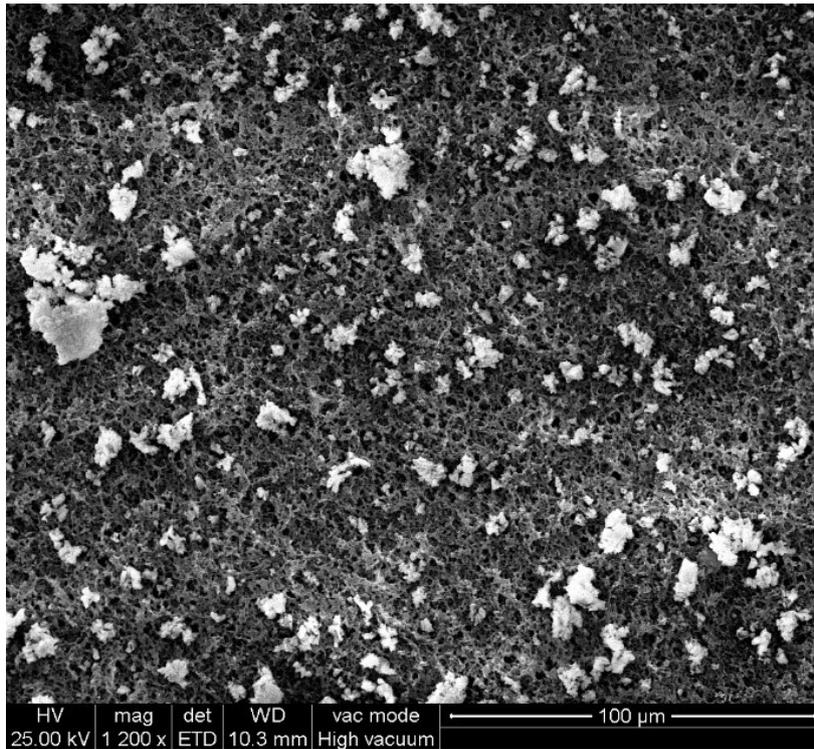


Figura 47: Campione 4 basso ingrandimento

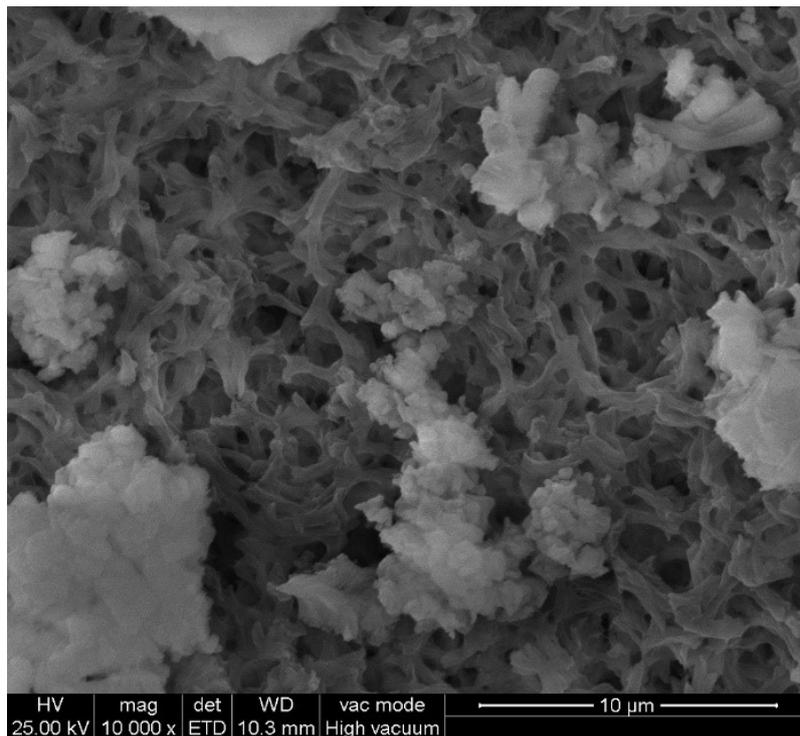


Figura 48: Campione 4 alto ingrandimento

Dalla microanalisi sulla polvere fine vengono riportati sul grafico i due picchi di Ca e di O. In questo caso, in corrispondenza del punto in analisi, il picco relativo all'ossigeno è di entità minore quindi potrebbe appartenere all'ossido di calcio CaO invece che dell'idrossido di calcio Ca(OH)_2 . Figura 49

Label A:

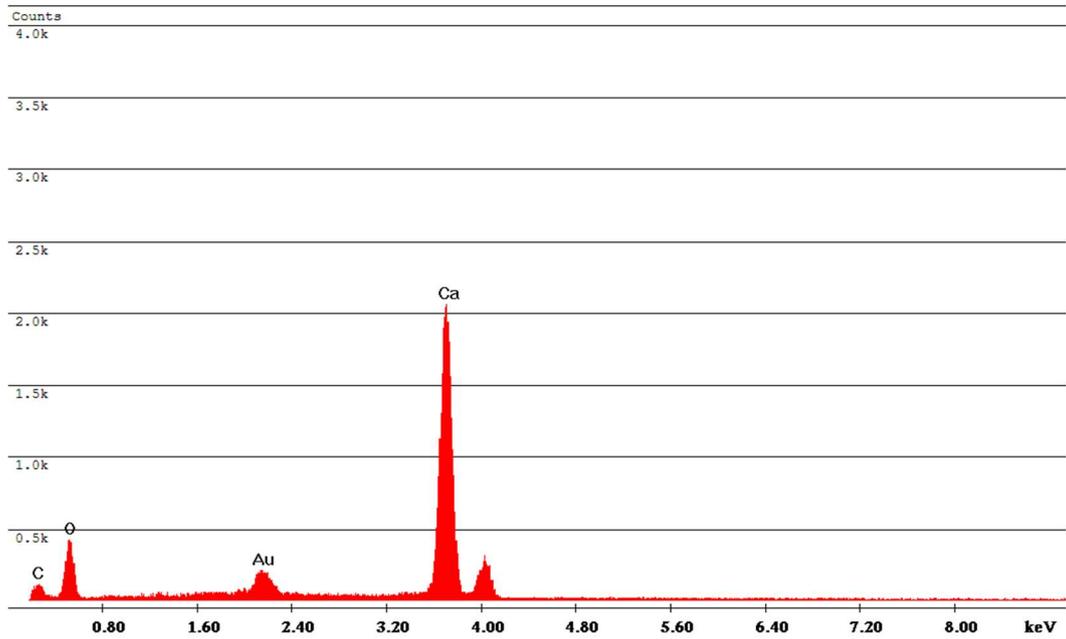


Figura 49: Spettro Campione 4 polvere fine.

Dalle immagini sono stati individuati piccoli granuli cristallini aventi dimensione di circa 15 micron di lato con struttura cristallina come quello rappresentato in figura 50.

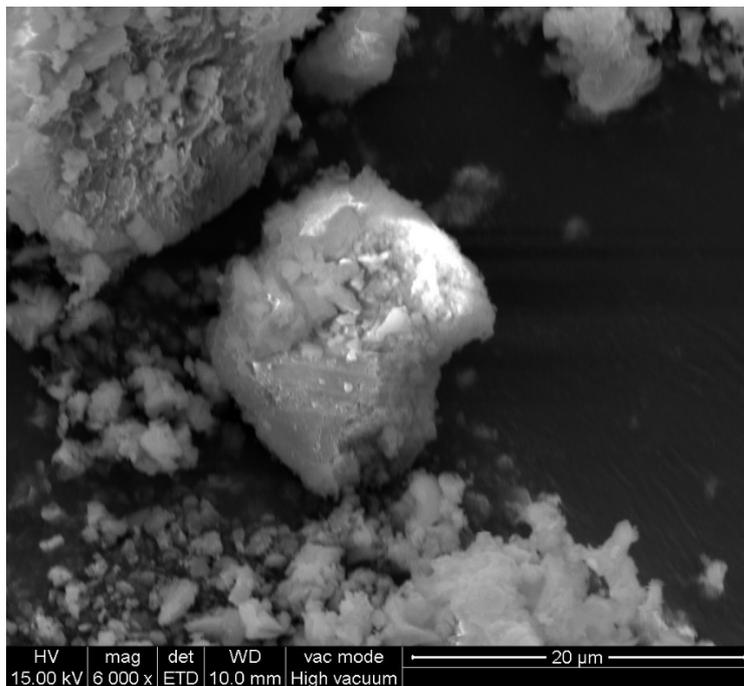


Figura 50: Campione 4 granulo fine

Il relativo spettro mostra un unico picco significativo di calcio che, come negli altri casi, permette di identificarlo come un granulo di calcio. *Immagine 51.*

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO\CAMPIONE 4 granetto.spc

Label A:

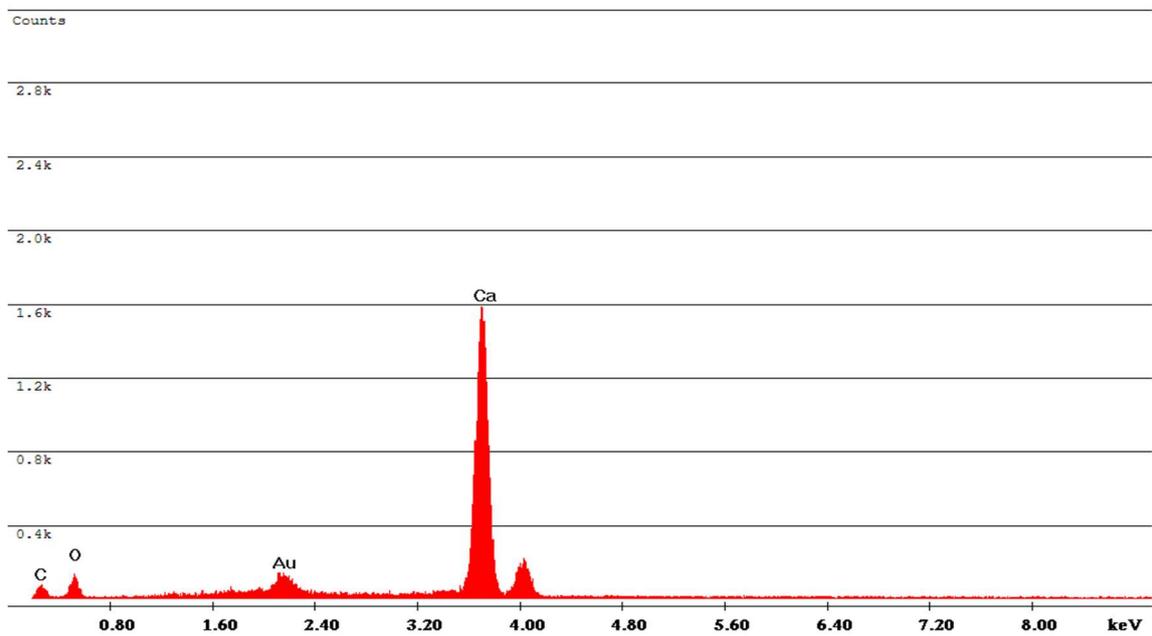


Figura 51 Spettro Campione 4 granulo fine

Campione 5

Il campione 5 come visibile dall'*immagine 52-53* a basso ingrandimento si compone una polvere fine, strutture grossolane e fibre tubolari.

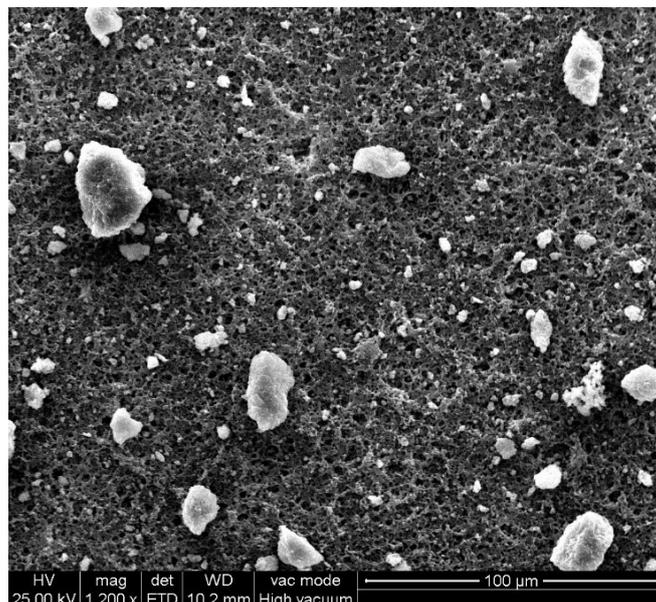


Figura 52: Campione 5 basso ingrandimento

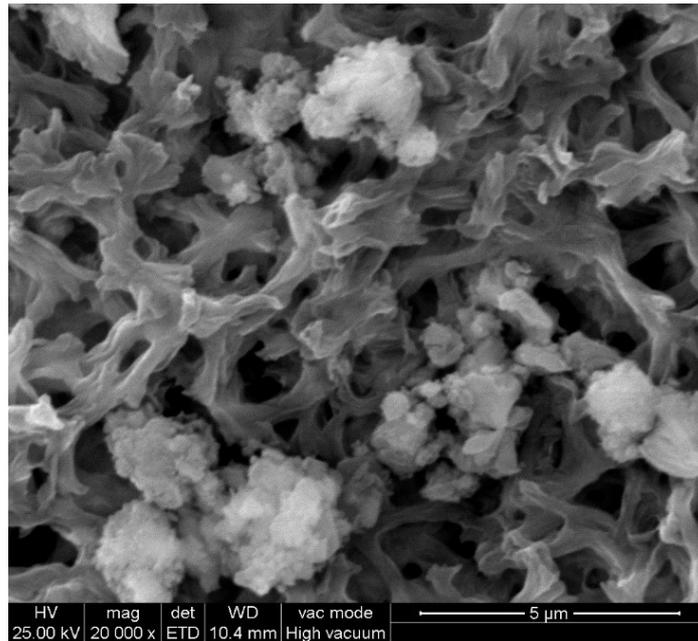


Figura 53: Campione 5 altro ingrandimento

Effettuando un ingrandimento vengono individuati un granulo grossolano e una fibra tubolare. Dalla microanalisi svolta sulla fibra risulta esserci un picco di carbonio C, è possibile quindi stabilire che si tratti di una fibra organica in oltre la forma della struttura non a elica suggerisce che sia di natura artificiale. Immagine 54.

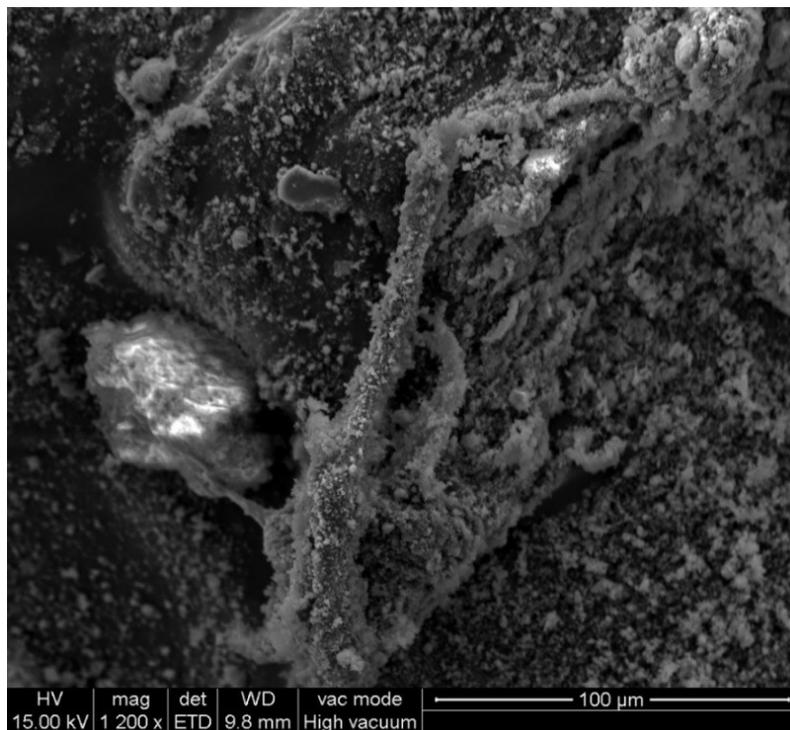


Figura 54: Fibra organica Campione 5

Invece la microanalisi in corrispondenza del granulo, dalla quale si osservano picchi di ossigeno, calcio e di magnesio. Questi elementi potrebbero costituire MgO , CaO , $Ca(OH)_2$. Figura 55.

Label A:

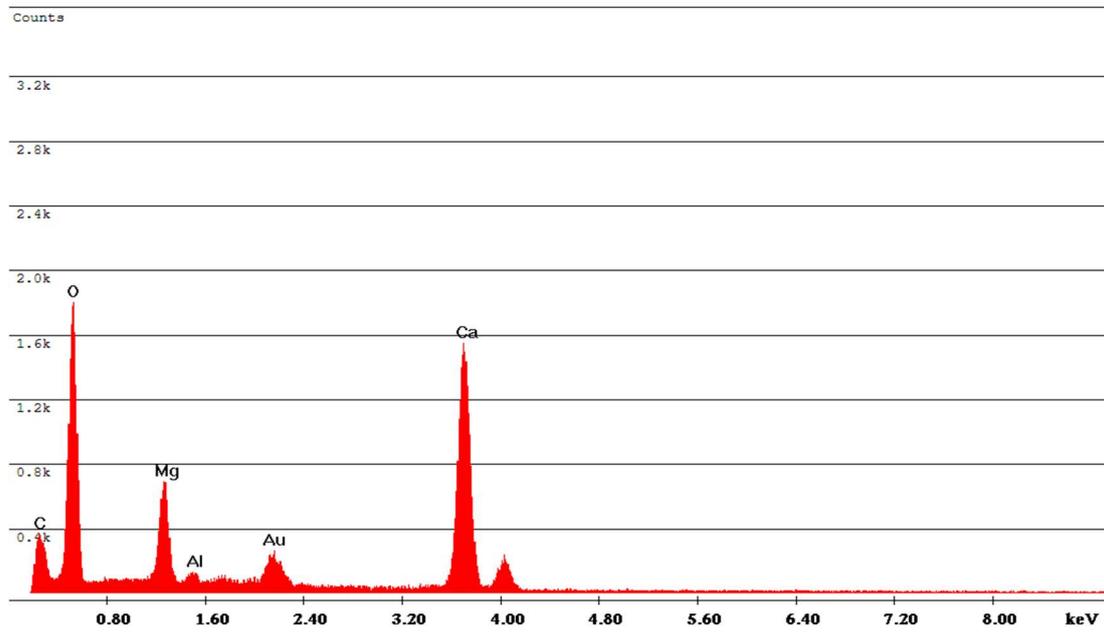


Figura 55: Spettro granulo grssolano Campione 5

Per quanto riguarda invece la polvere fine del campione 5, come per gli altri campioni presenta picchi in corrispondenza del calcio e ossigeno, ma in più è stata rilevata la presenza di magnesio e un picco superiore di carbonio potrebbe indicare la presenza di carbonato di calcio CaCO_3 . Figura 56

Label A:

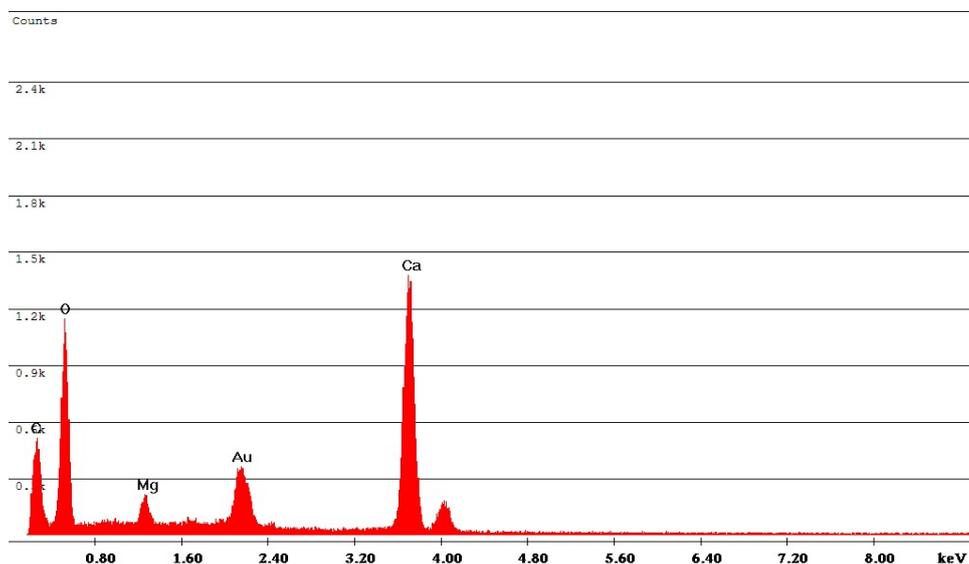


Figura 56: Spettro Campione 5 polvere fine

Tutte le considerazioni e valutazioni elaborate da queste analisi forniscono utili informazioni per indirizzare le successive prove e completare le interpretazioni dei risultati. Essendo però le microanalisi di tipo puntuale, le informazioni non possono essere direttamente estese su tutto il campione: si rendono dunque necessarie ulteriori analisi complementari a conferma dei risultati.

Risultati analisi SEM dei campioni reagiti

Al termine di ogni prova di assorbimento il campione è stato conservato e successivamente sottoposto ad analisi al SEM.

Confrontando le immagini prima e dopo le prove di assorbimento si può stabilire che almeno l'aspetto visivo non ci siano differenze sostanziali. *Immagine 57-58*

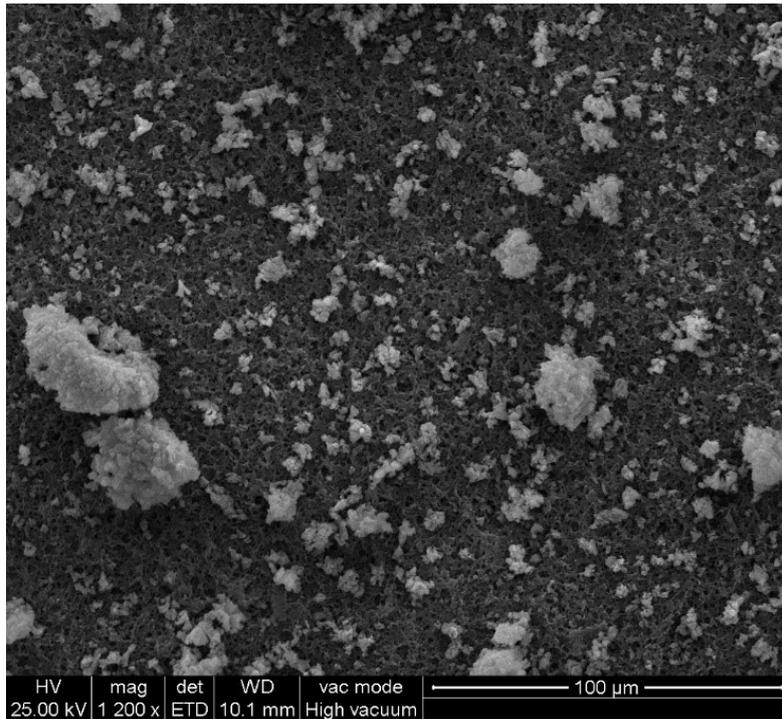


Figura 57: Campione 1 reagito basso ingrandimento

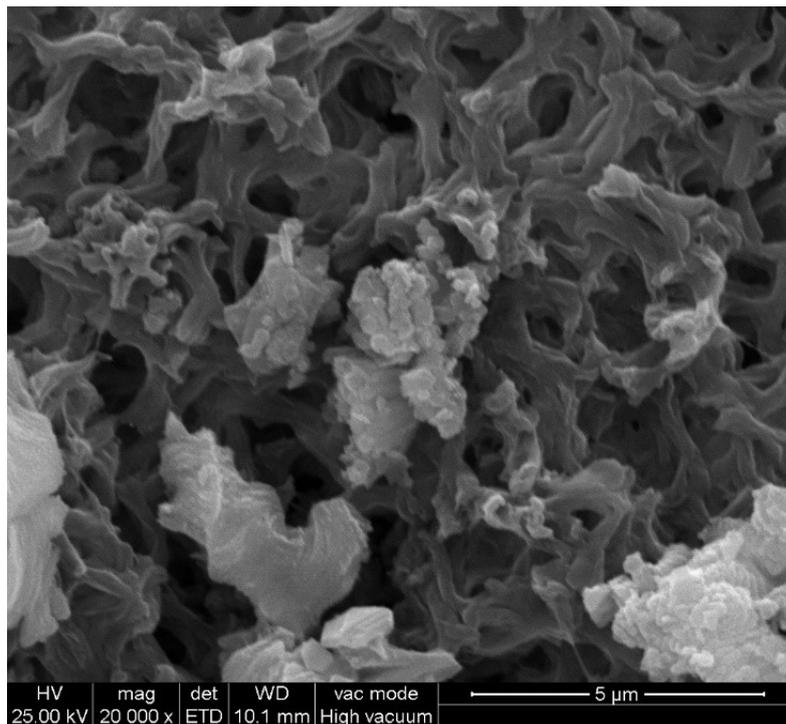


Figura 58: Campione 1 reagito alto ingrandimento

I risultati delle analisi mostrano che in corrispondenza dei grani più grossolani non si rileva la presenza del cloro ma lo spettro rimane invariato. *Figura 59*

Label A:

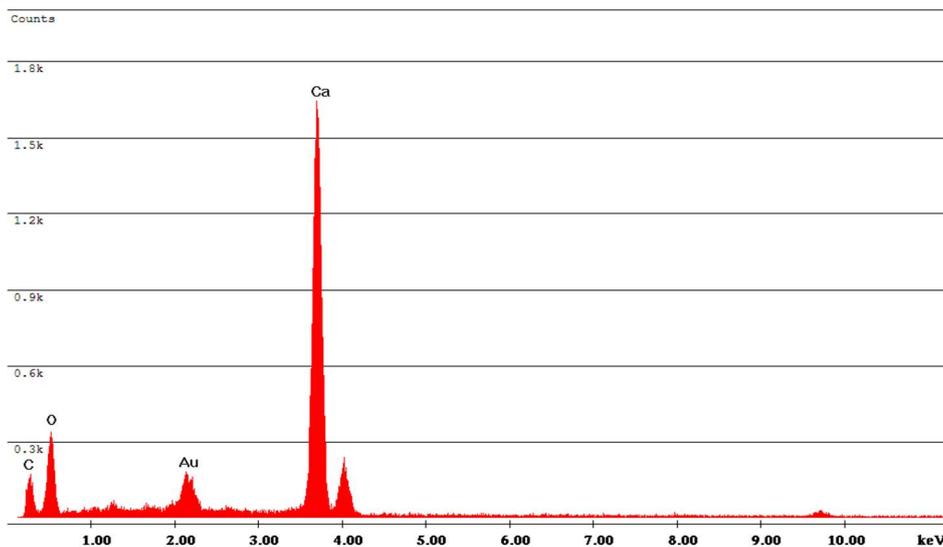


Figura 59 Spettro Campione 1 reagito granulo grossolano

Per quanto riguarda le misure svolte sulla frazione fine lo spettro, anche se di lieve intensità, presenta un picco di cloro. Picco relativo al carbonio C, la sua intensità è alterata dalla presenza del supporto in nylon. Infatti, nel momento in cui si esegue la microanalisi in un punto su un'immagine molto ingrandita si impiega un alto valore di intensità di corrente rischiando che venga letto il segnale di risposta proveniente dal supporto. Il cloro, da come emerge dal SEM, sembra reagire maggiormente con le particelle più fini, probabilmente per la loro maggiore reattività. Relativamente all'intensità del picco del cloro si sono rilevati in tutti i campioni di scarsa entità. In realtà il segnale emesso dal cloro potrebbe essere nascosto da quello del supporto in nylon in modo che nello spettro emerga il picco del carbonio oscurando gli altri. *Figura 60*

Label A:

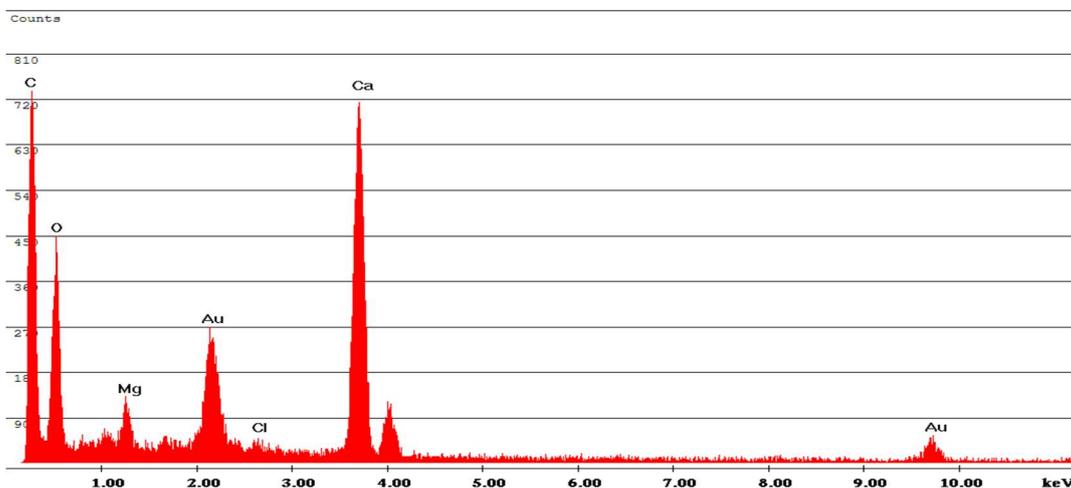


Figura 60: Spettro Campione 2 reagito

Risultati Analisi XRD

La diffrazione dei raggi X dai piani reticolari provoca una serie di riflessi di diversa intensità per ogni posizione, esprimibile con l'angolo di diffrazione θ , formando lo spettro di diffrazione specifico della sostanza cristallina analizzata.

Le misure svolte sono state effettuate con un generatore di raggi X a 40kV e a 30 mA, un detector D/teX Ultra 250 e una velocità di scannerizzazione di 2° al minuto.

Per ogni campione si riporta un grafico con lo spettro registrato del campione e picchi dei composti noti salvati nella libreria selezionati dal software.

Si riportano i risultati delle analisi XRD eseguite sui Campioni.

Campione 1

Viene riportato lo spettro di diffrazione del Campione 1 in immagine x. La posizione e l'intensità delle linee nel diffrattogramma sono indicative di una particolare fase e materiale dando una propria "firma di diffrazione" utilizzata nel confronto delle fasi presenti per il loro riconoscimento.

Si osserva che il modello di diffrazione prodotto dal campione 1 è costituito da una serie di picchi acuti tipici dei modelli cristallini; al contrario i materiali amorfi sono caratterizzati da un ampio rumore di fondo. Ciascun picco individua un certo piano reticolare caratterizzabile con un indice di Miller.

Per il campione 1 la maggior corrispondenza è stata trovata con i picchi dell'idrossido di calcio e calcite (CaCO_3). *Figura 61*.

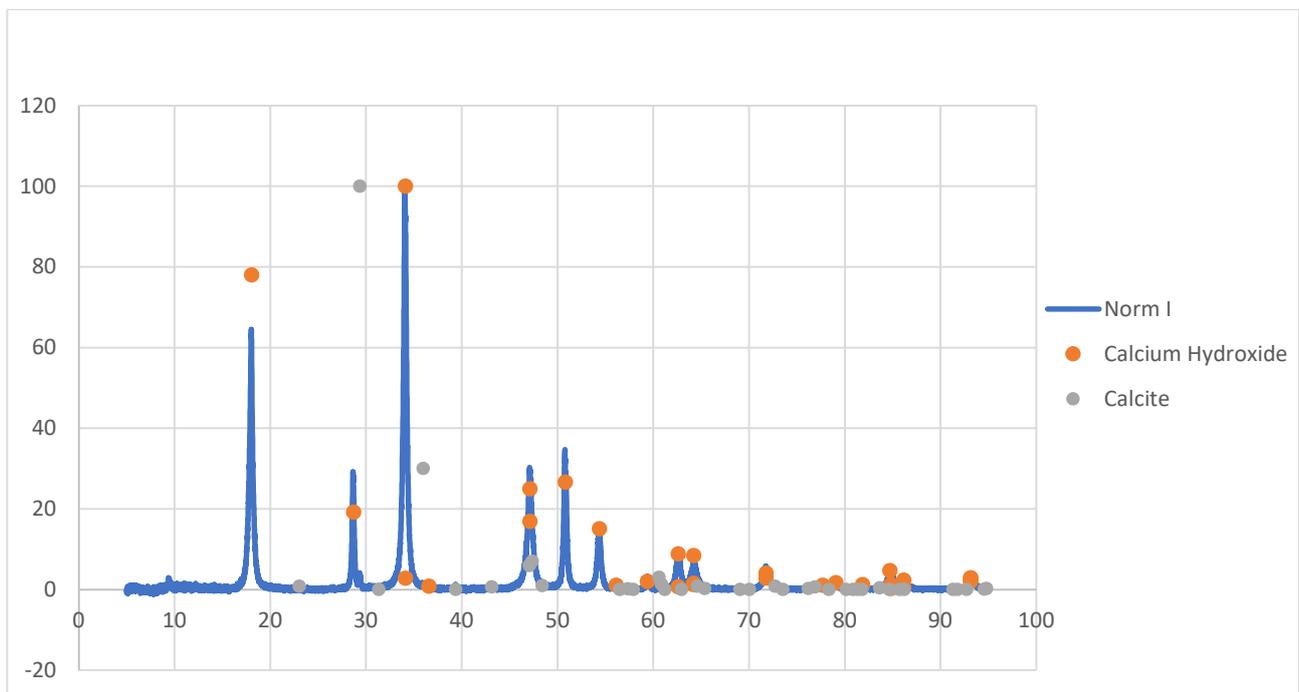


Figura 61 Spettro di diffrazione del Campione 1

Dalla quantitativa eseguita il campione risulta essere composto dal 89,7 % da Idrossido di Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e per il 10,3% di Carbonato di Calcio CaCO_3 .

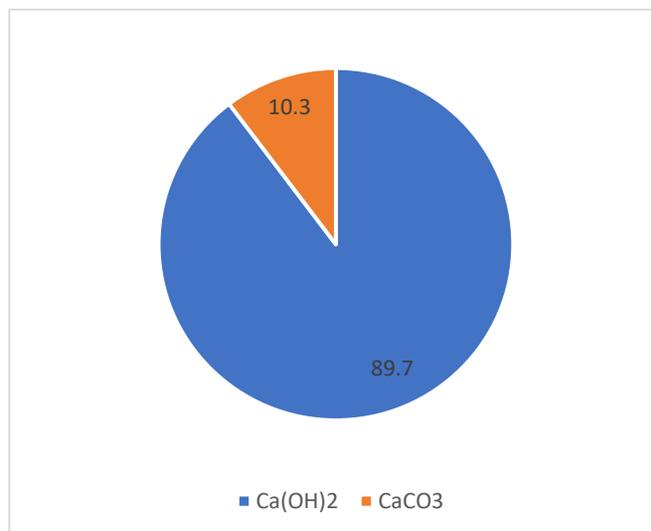


Figura 62 Quantitativa Campione 1

Campione 2

Il Campione 2 è caratterizzato dal seguente spettro. Figura 63

Il profilo del campione trova una maggior corrispondenza con i picchi idrossido di calcio, carbonato di calcio e anche ossido di magnesio.

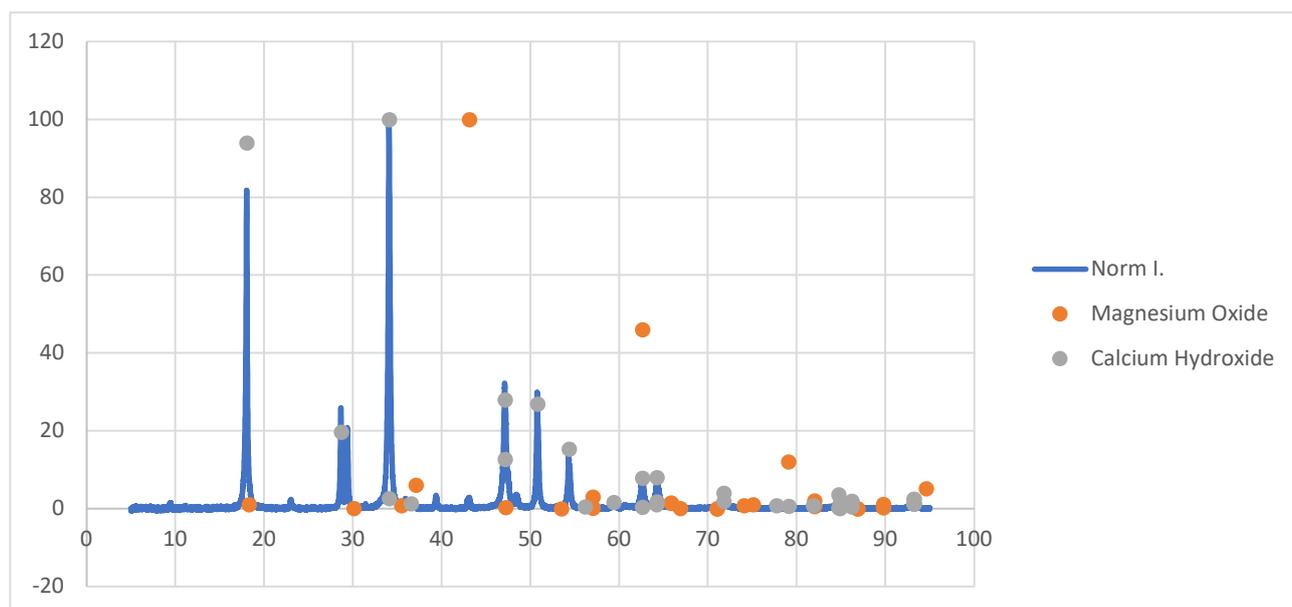


Figura 63 :Spettro di diffrazione del Campione 2

Nel caso del Campione 2 viene rilevata una bassissima percentuale di Ossido di Magnesio MgO (0.53%), e come precedentemente la maggior parte del campione è composto da idrossido di calcio Ca(OH)₂ (88%) e Carbonato di Calcio CaCO₃ (11,4%). Figura 64.

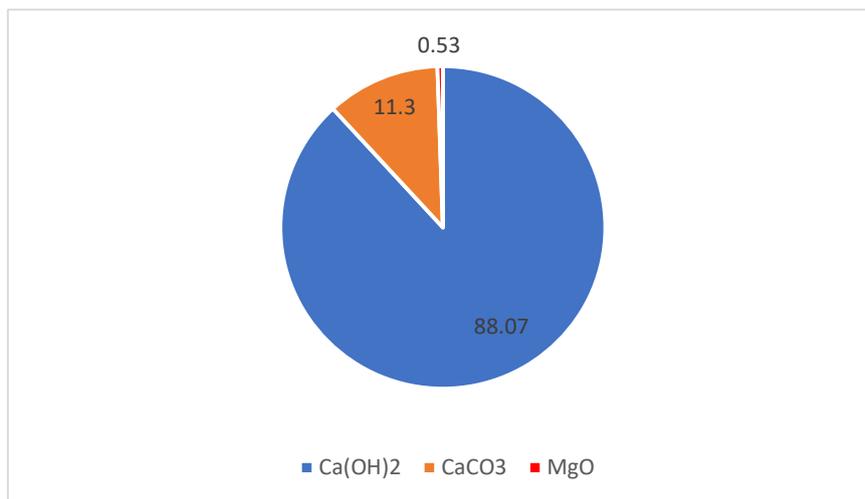


Figura 64: Quantitativa Campione 2

Campione 3

Lo spettro relativo al campione 3 è rappresentato in figura 65.

Per il campione 3, lo spettro mostra una alta corrispondenza con i picchi dell'idrossido di calcio (portlandite) e della calcite (CaCO₃).

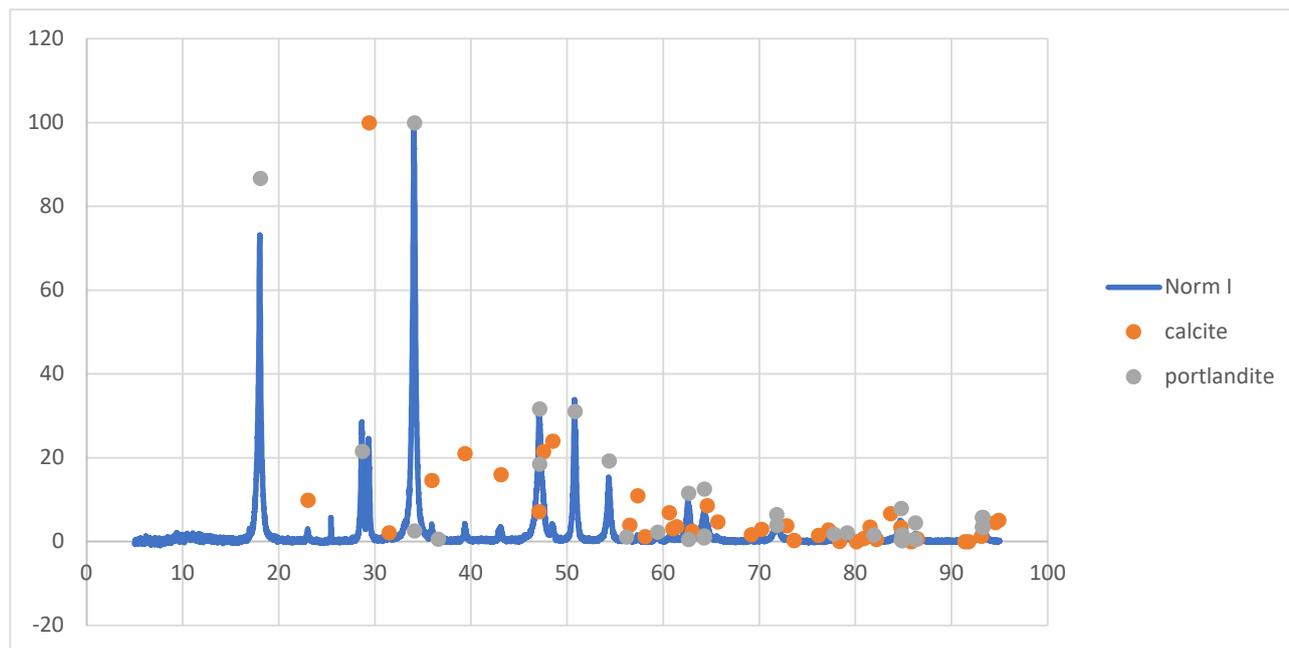


Figura:65: Spettro di diffrazione del Campione 3

Il Campione 3 è principalmente costituito dal 90,4% da Idrossido di Calcio Ca(OH)₂ e dal 9,2% da Carbonato di Calcio CaCO₃. Il resto rappresenta tracce di altri componenti con percentuale complessiva del 0,4%.

Figura 66.

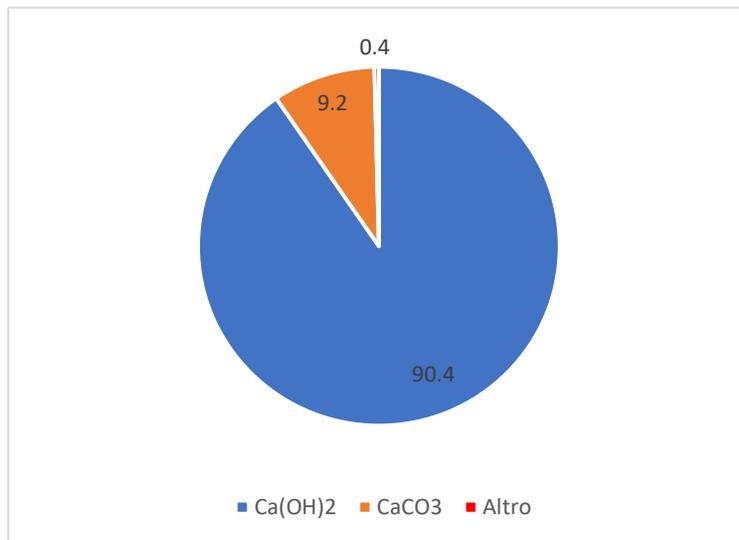


Figura 66 Quantitativa Campione 3

Campione 4

Il campione 4 ha prodotto lo spettro in *figura 67* si osserva che nuovamente la principale corrispondenza tra spettro e picchi è quella con l'idrossido di calcio. In aggiunta i picchi di calcite, idrossido di calcio (portlandite) e ossido di magnesio (periclase) risultano avere una affinità maggiore.

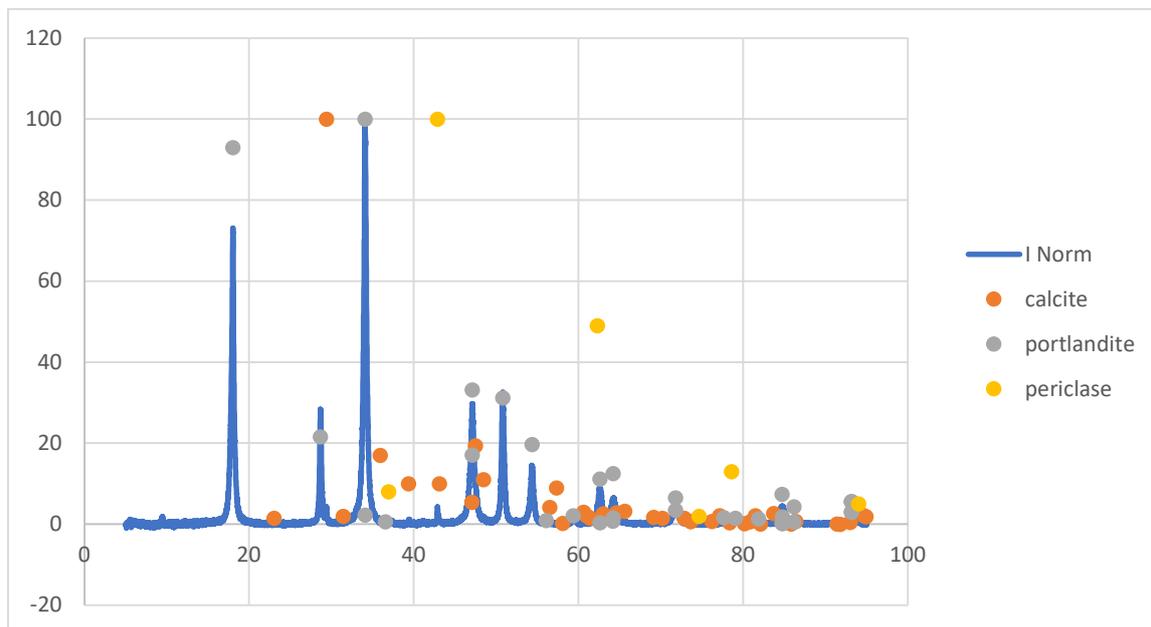


Figura:67: Spettro di diffrazione del Campione 4.

La corrispettiva quantitativa del campione 4 risulta essere composta principalmente Idrossido di Calcio 96.37% si rileva inoltre il 2,32% di MgO e l'1.31 % di CaCO₃. *Figura 68*

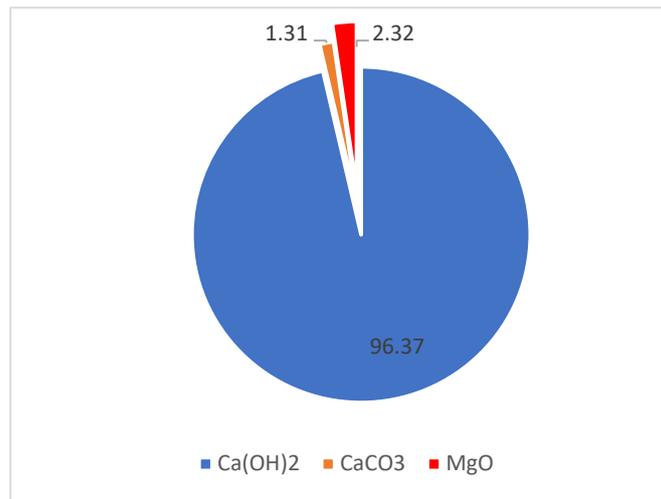


Figura 68 Quantitativa Campione 4

Campione 5

Lo spettro di diffrazione in *figura 69* si riferisce al Campione 5.

Dalla prova risulta che lo spettro registrato abbia una corrispondenza principalmente con idrossido di calcio, calcite e ossido di magnesio.

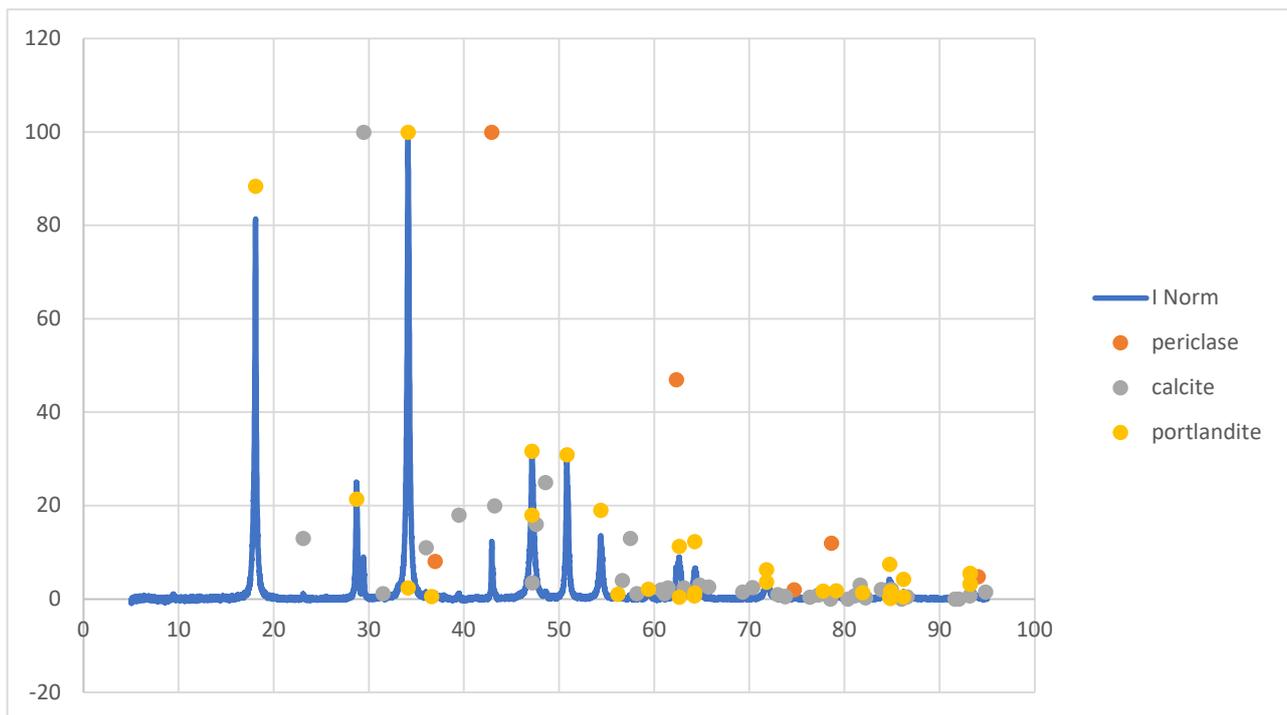


Figura 69 Spettro di diffrazione del Campione 5

Come per gli altri campioni la percentuale più significativa è relativa all'Idrossido di Calcio Ca(OH)₂ 90,7%, mentre 5,84% di Calcite CaCO₃ ed è stata ritrovata una percentuale di 3,46% di MgO. *Figura 70*.

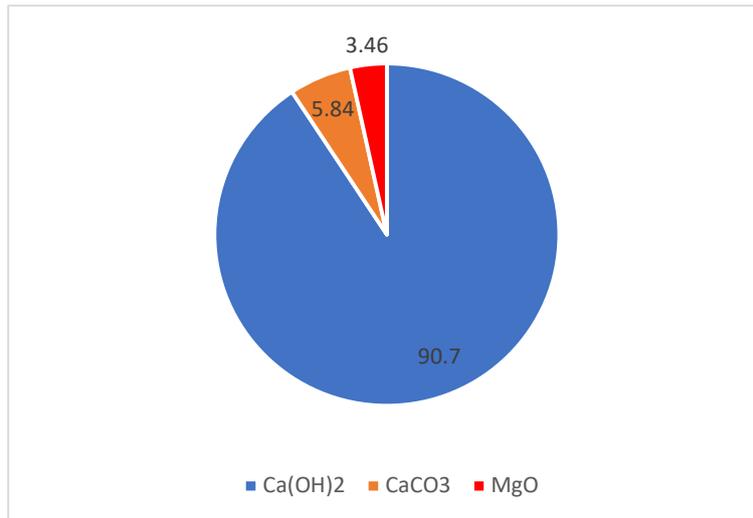


Figura 70 Quantitativa Campione 5

Risultati delle prove di assorbimento

Temperatura Ambiente

Vengono elaborati i risultati relativi alle prove di assorbimento a temperatura ambiente. Le prove sono state fatte seguendo la metodologia descritta nel capitolo precedente.

Dalle concentrazioni misurate con il cromatografo sui campioni d'acqua prelevati dall'assorbitore durante le prove si sono ricavati sapendo, il volume dell'assorbitore, la massa media (M) di cloruri assorbiti dopo ogni estrazione (t) e hanno riportato i seguenti risultati: *Tabella 21*.

Tabella 21 Massa cloruri media accumulata nell'assorbitore durante le prove.

Campione	5 min	10 min	20 min	30 min
C1	0.045 mg	0.133mg	0.453 mg	0.745 mg
C2	0.059 mg	0.239 mg	0.854 mg	1.923 mg
C3	0.024 mg	0.080 mg	0.370mg	1.543 mg
C4	0.084 mg	0.253 mg	0.859 mg	1.766 mg
C5	0.071 mg	0.230 mg	0.817 mg	0.915 mg

Le prove dei campioni dove la massa accumulata nell'assorbitore è minore, indica una maggiore capacità di assorbimento in quanto significa che il campione messo a monte dell'assorbitore ha reagito in modo più efficace con il gas acido.

Partendo dalle masse medie accumulate nell'assorbitore M_d e applicando il bilancio di massa descritto dalle formule 8, 9 e 10 si ricavano la massa in entrata M_a , la massa media trattenuta dal campione M_b , quella a monte dell'assorbitore M_c e quella emessa M_e .

Nel caso del campione C1 il bilancio a 5 minuti risulta:

$$M_a = q * t = 0.419 \text{ mg/min} * 5 \text{ min} = 2,1 \text{ mg}$$

$$M_c = \frac{M_d}{\eta} = \frac{0.045 \text{ mg}}{0.56} = 0.081 \text{ mg}$$

$$M_e = M_c(1 - \eta) = 0.81 * (1 - 0.56) = 0.035 \text{ mg}$$

$$M_b = M_a - M_c = 2.02 \text{ mg}$$

Si esegue in modo analogo il bilancio per i tempi a 10 min, 20 min e 30 min.

Il procedimento svolto per il campione C1 viene ripetuto per tutti gli altri campioni. Si riportano in *tabella* 22 le masse accumulate nei campioni Mb medie ai diversi tempi e calcolate le relative varianze ad eccezione della varianza del campione C4 a 30 minuti in quanto è disponibile una sola misura valida.

Tabella 22 Massa di cloruri media assorbiti dal campione durante la prova.

Campione	5 min	10 min	20 min	30 min
C1	2.015 mg	3.95 mg	7.571mg	11.24 mg
C2	1.991mg	3.764 mg	6.855 mg	9.137 mg
C3	2.052 mg	4.047mg	7.721 mg	9.814 mg
C4	1.945 mg	3.738 mg	6.845mg	9.416 mg
C5	1.968 mg	3.78 mg	6.922 mg	10.936 mg

In *figura 65* viene riportato l'andamento della Massa media assorbita da parte dei campioni nel tempo.

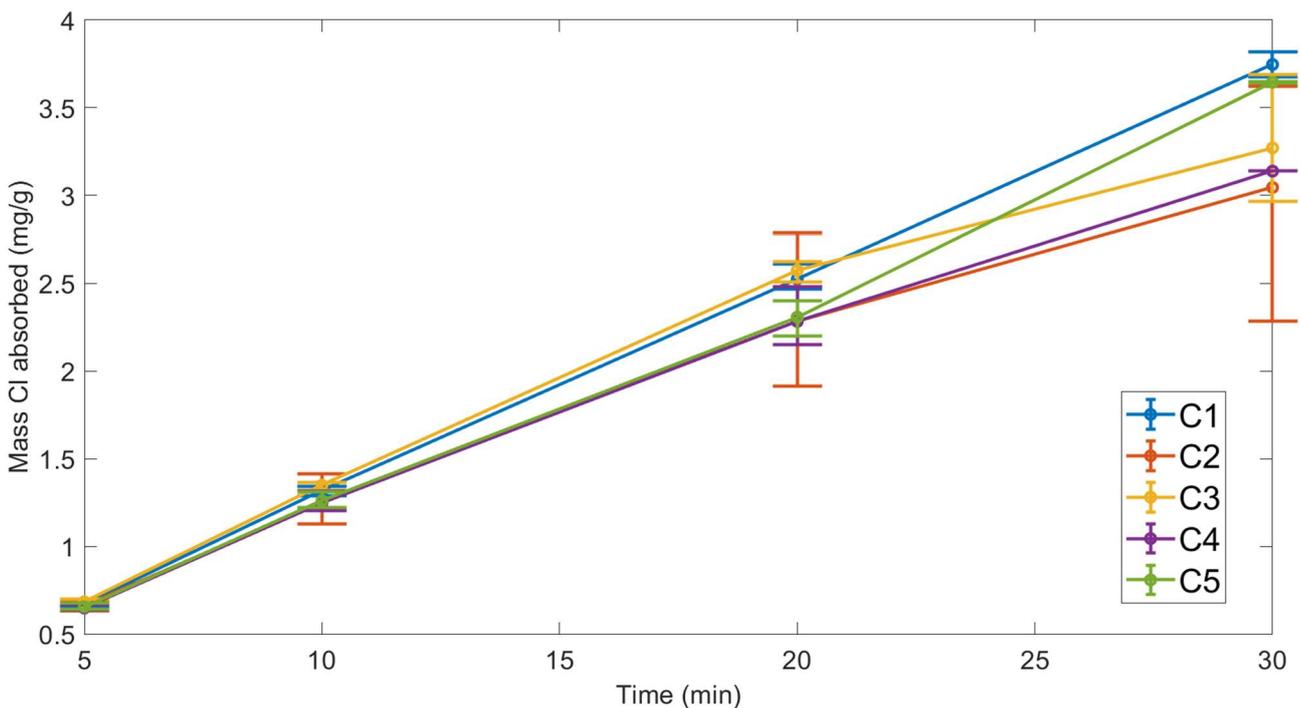


Figura 65: Andamento Massa media di Cloruri assorbita nel tempo.

Si osserva che il campione C1 ha mediamente la maggior capacità di assorbimento, il suo andamento è lineare ed è caratterizzato da una bassa varianza.

Allo stesso modo il campione C5 dopo segue un andamento lineare per tutta la durata della prova e i punti sono affetti da una bassa varianza. I campioni C2, C3 oltre ad avere una bassa capacità media di assorbimento, sono caratterizzati da punti soggetti ad un elevato scarto, questo perché come è stato visto precedentemente i due campioni hanno misure con due diversi andamenti, non avendo ancora nota per certa la natura di questo comportamento sono state considerate tutte le prove insieme con la conseguenza di avere una grande scarto per entrambi i campioni; inoltre i loro andamenti medi dopo 20 minuti sembra

discostarsi dalla linearità con il tempo e di adottare uno di tipo asintotico chiaramente per poterlo stabilire servono altre prove con durata maggiore.

In fine il campione C4 si osserva che si caratterizza mediamente con valori relativamente bassi di massa assorbita e potrebbe essere dovuto dalla granulometria più fine che sebbene comporti una superficie specifica maggiore, favorisce la formazione di agglomerati di particelle di campione che compromette la capacità di assorbimento.

La varianza calcolata nei diversi tempi per ogni campione aumenta con le misure a tempi maggiori, questo è sicuramente dovuto al fatto che all'aumentare del tempo i fenomeni di assorbimento che avvengono all'interno del campione sono maggiormente influenzati dalle eterogeneità presenti nel campione.

Per tempi bassi, a 5 minuti, ad esempio, si osserva che mediamente i campioni hanno differenti gerarchie; quindi, a seconda del tempo i campioni sono più o meno performanti l'uno rispetto all'altro. Non si può dunque stabilire un confronto assoluto tra i campioni ma uno relativo al tempo in considerato. *Figura 66.*

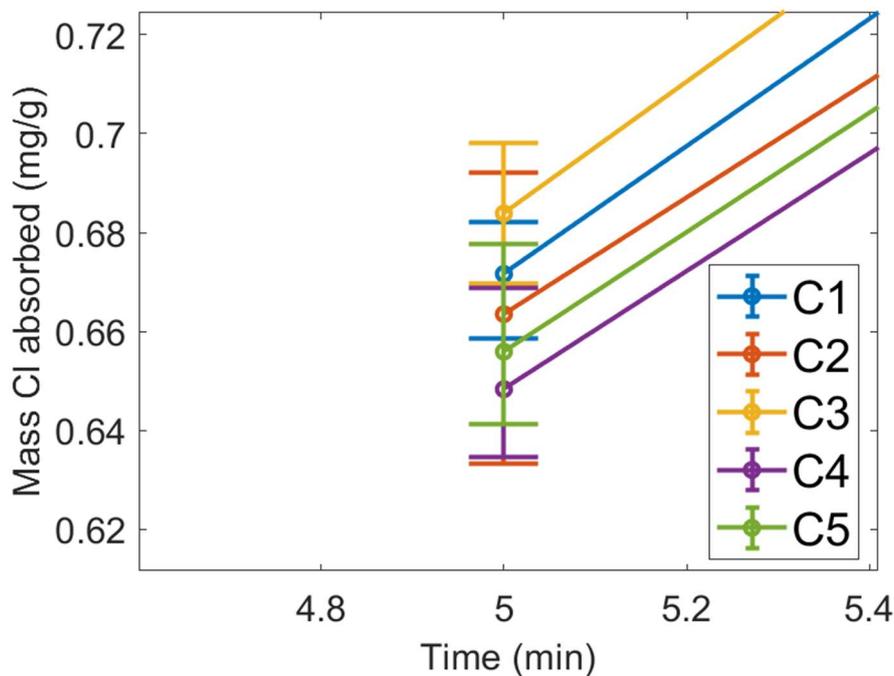


Figura:66 Ingrandimento a 5 minuti

Per i campioni C1, C4, C5 che hanno mostrato una certa stabilità nelle misure sono state eseguite 6 prove. Mentre per i campioni C2 e C3 è stato osservato che le misure ricadono su un ampio intervallo di valori e si è ritenuto di eseguire altre 3 prove in modo da comprendere meglio il loro comportamento. Dalle ulteriori prove eseguite si conferma un comportamento maggiormente variabile rispetto agli altri campioni, potrebbero essere influenzati maggiormente dalle condizioni di umidità presenti nel momento di inserimento del campione.

Risultati prove assorbimento a 150 °C

Con la stessa procedura adottata per le prove a temperatura ambiente si sono effettuate ulteriori prove a 150 °C. Per ottenere le condizioni di temperatura desiderate si è adottato uno scambiatore di calore che attraverso un fluido termico scambia calore continuamente durante la prova. Il reattore contenente il campione è stata inserita in un cilindro munito di camicia nella quale è stato fatto passare il fluido termico durante la prova. Inoltre la prova è stata prolungata fino a 60 minuti con l'aggiunta di due estrazioni a 45 e 60 min.

Le prove a 150 °C, avendo esaurito la prima, sono state eseguite con una bombola diversa di concentrazione di HCl 469 ppm. Grazie alle proporzioni agente sorbente/concentrazione gas acido adottate, l'unico fattore limitante della prova è il tempo di contatto. Perciò la piccola variazione di concentrazione tra le due bombole rendono confrontabili i risultati delle prove eseguite con le bombole diverse.

È stata ricalcolata l'efficienza dell'assorbitore a 150°C, eseguendo due prove "a vuoto" senza campione.

I parametri di partenza per effettuare i calcoli sono riportati nella seguente *tabella 23*. Per determinare la massa entrante di HCl sono state considerate le condizioni di immissione nel sistema, perciò con temperatura $T_a=298.15$ K. Di conseguenza la portata in ingresso $Q_{aSTP}=0.5$ l/min in condizioni standard è stata convertita alla temperatura e pressione di immissione T_a e P_a .

Tabella 23: Parametri in ingresso

Parametri	Valori	u. m.
Massa Campione	3.00	g
Portata Q_a	0.50	l/min
Pressione P_a	1.02	atm
Temperatura T_a	296.15	K
Concentrazione in Volume V_{HCl}	469.00	ppm
Massa molare HCl	36.45	g/mol

Tramite l'equazione dei gas ideali si sono ricavate la massa di HCl al minuto in ingresso nel sistema. Equazione.

$$q_a = \frac{P_a Q_a V_{HCl} M_{HCl}}{RT_a} = 0.358 \text{ mg/min}$$

Nota q_a tramite le concentrazioni misurate nell'assorbitore (NC) l'equazioni (8), (9) e (10) si ottengono la massa assorbita nell'assorbitore M_d , la massa in uscita dall'impianto, l'efficienza dell'assorbitore η_a e l'efficienza media dell'assorbitore durante la prova $\eta_{a,m}$. Si riportano i risultati ottenuti in *tabella 24*.

Tabella 24 Risultati.

Ma (mg)	NC_1 (ppm)	NC_2 (ppm)	t (min)	V (l)	Md_1 (mg)	Md_2 (mg)	Me_1 (mg)	Me_2 (mg)	eta_1 (-)	eta_2 (-)
1.793	8.292	8.289	5	0.1	0.829	0.829	0.963	0.964	0.463	0.462
3.585	16.161	21.435	10	0.0975	1.576	2.090	2.009	1.495	0.440	0.583
7.170	40.604	48.414	20	0.095	3.857	4.599	3.313	2.571	0.538	0.641
10.755	58.446	75.891	30	0.0925	5.406	7.020	5.349	3.735	0.503	0.653
16.133	97.34	113.081	45	0.09	8.761	10.177	7.372	5.955	0.543	0.631
21.510	138.912	148.767	60	0.0875	12.155	13.017	9.355	8.493	0.565	0.605

Vengono visualizzati i risultati nelle due immagini di seguito riportate. Nel grafico in *immagine 71* viene riportato l'andamento della massa assorbita nel tempo, si osserva un andamento lineare della massa nel tempo e le misure tra loro hanno un basso scarto tra loro.

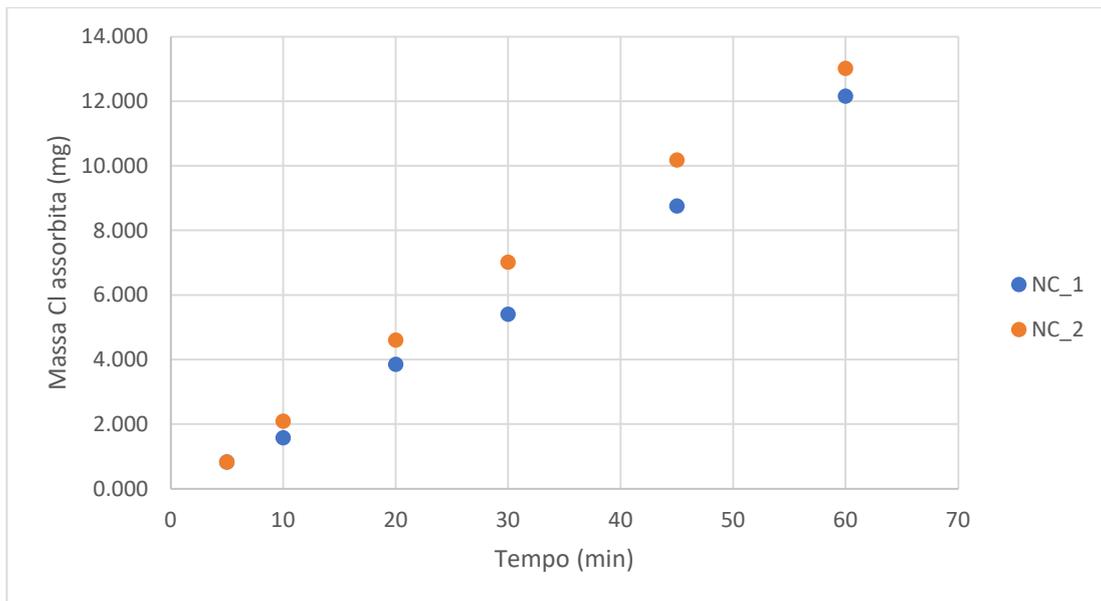


Figura 71 Massa assorbita nel tempo "prove a vuoto" a 150°C

L'efficienza dell'assorbitore durante la prova sembra rimanere costante nel tempo, con un valore medio η_m pari al 55%, quindi leggermente inferiore rispetto all'efficienza a temperatura ambiente (56%).

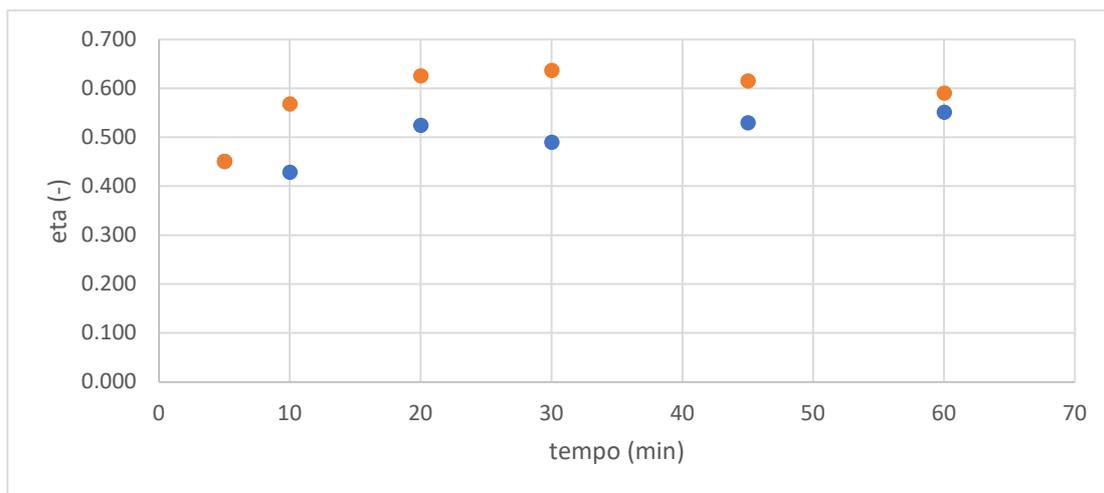


Figura 72 Efficienza assorbitore a 150°C

Determinata la nuova efficienza si è svolto il bilancio di massa relativo alle prove a 150 °C.

A parità di condizioni l'aumento di temperatura dovrebbe diminuire la capacità di assorbimento della calce. In figura viene riportato il grafico relativo alla massa di cloro assorbita per grammo di campione a 150 °C.

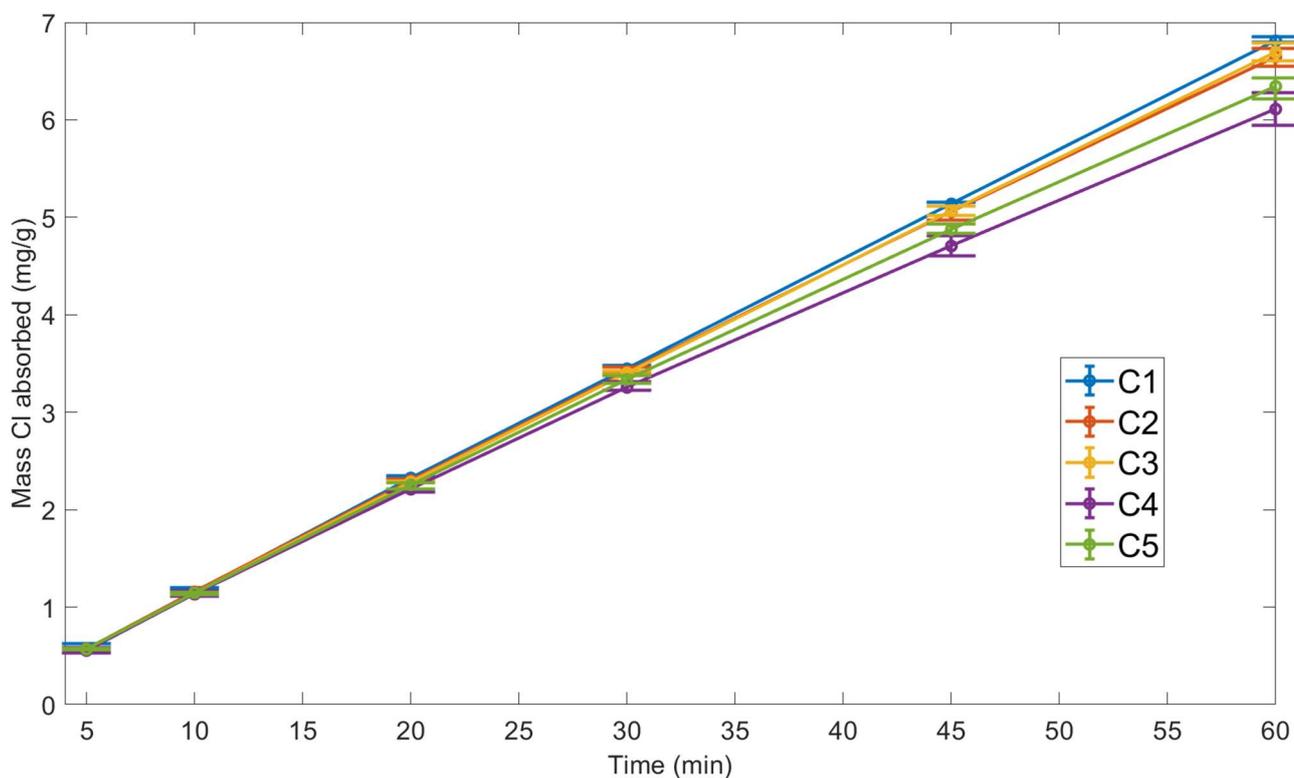


Figura 73. Massa di Cloro assorbita per unità di massa di campione

I risultati mostrano che per tutti i campioni la quantità di cloro assorbita ha un andamento lineare con il tempo nell'intervallo 0-60 minuti. Il campione 1 risulta avere la maggiore capacità media di assorbimento durante tutta la prova. I campioni 2 e 3 risultano avere una capacità relativa migliore rispetto alle prove a temperatura ambiente. Il campione 4 invece mediamente assorbe una quantità inferiore di cloro rispetto agli altri campioni come era avvenuto nelle prove a temperatura ambiente. La possibile causa di questo comportamento viene associata alla natura fine delle particelle che tendono ad aggregarsi tra loro e compromettere significativamente la capacità di assorbimento del campione. In riferimento al grafico 65, si osserva, confrontando l'errore delle misure delle prove a temperatura ambiente e quelle delle prove a 150 °C, essere molto differenti, in particolare per il campione 2 e il campione 3. Le prove a temperatura ambiente, infatti sono molto più variabili, probabilmente lo scarto maggiore è dovuto alle condizioni di umidità presenti nel momento della preparazione del campione prima di ogni prova che influenzano i risultati della prova. Le prove a 150 °C invece non vengono influenzate dall'umidità perché quando viene raggiunta la temperatura di prova l'acqua presente viene eliminata. Per poter confermare questa ipotesi bisognerebbe essiccare il campione prima della prova e verificare se effettivamente a temperatura ambiente la variabilità dei risultati diminuisce.

Si svolge ora il confronto tra i campioni tramite le funzioni lineari (f_{ci}) che interpolano al meglio i punti sperimentali aventi la seguente struttura.

$$f_{ci} = bx + m$$

Dove x rappresenta il tempo, b il coefficiente angolare, m il termine noto e l'indice i si riferisce al campione.

Si riportano in tabella 24 i valori dei coefficienti angolari e dei termini noti delle rette interpolanti di ciascun campione relativi alle prove a temperatura ambiente.

Tabella 25: Coefficienti delle funzioni interpolanti relative alle prove a temperatura ambiente

Prove di assorbimento 23°C			
Retta interpolante	b	m	R ²
<i>fc1</i>	0.3679	0.218	0.99823
<i>fc2</i>	0.2756	0.9565	0.95122
<i>fc3</i>	0.3091	0.925	0.95317
<i>fc4</i>	0.3065	0.5620	0.98522
<i>fc5</i>	0.3513	0.1739	0.99469

Dalla *tabella 25* viene confermate le osservazioni già emerse dal grafico x. Infatti, il coefficiente angolare e l'R² della funzione *fc1* indica la maggiore capacità di assorbimento per unità di tempo e stabilità delle prove del Campione 1.

In *tabella 26* invece si riportano i parametri relativi alle prove a 150 °C.

Tabella 26: Coefficienti delle funzioni interpolanti relative alle prove a 150 °C

Prove di assorbimento 150°C			
Retta interpolante	b	m	R ²
<i>fc1</i>	0.3401	0.3377	0.99975
<i>fc2</i>	0.3308	0.2083	0.99929
<i>fc3</i>	0.3340	0.1218	0.99959
<i>fc4</i>	0.3017	0.4481	0.99757
<i>fc5</i>	0.3142	0.3753	0.99972

Nuovamente vengono confermate le informazioni già ricavate precedentemente. Gli R² con valori superiori ai relativi delle prove a temperature ambiente indicano la maggior ripetibilità delle prove, e l'andamento lineare con il tempo.

In *figura 74* sono presenti i confronti dei risultati delle prove per ogni campione alle due temperature.

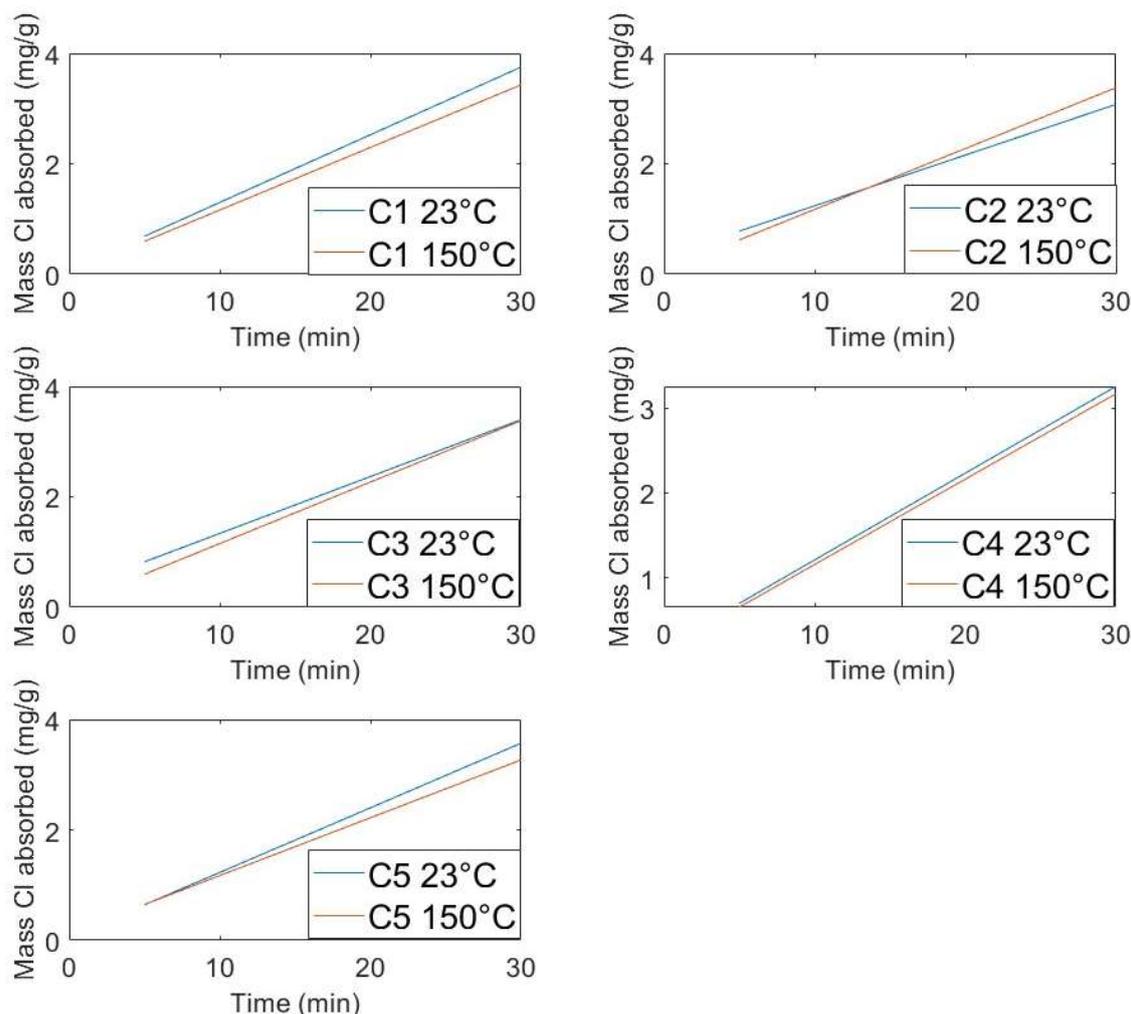


Figura 74 Confronto dei risultati delle prove temperatura ambiente con quelle a 150°C

Si osserva che la massa assorbita dal campione a 23 °C è maggiore rispetto a 150 °C. Si vede inoltre che la differenza è molto piccola si può quindi concludere che la capacità di assorbimento dei campioni cambiando la temperatura da 23 a 150 °C.

Risultati Prove sui Reagiti

I campioni reagiti dopo la fine di ogni prova sono stati conservati e si sono misurate le concentrazioni di cloruri con il cromatografo ionico. La preparazione del campione reagito prevede l'estrazione di 1 grammo di campione, la sua miscelazione in soluzione acquosa e filtrazione a 0.45 µm. La miscelazione è avvenuta in 100 ml di acqua ultra-pura per la durata di 4 ore.

È stata scelta la prova più significativa per ciascun campione e sono state effettuate due misure per prova. Si riportano i risultati in *tabella 27*.

Tabella 27 Concentrazioni sui reagiti.

Campione	Prova	Concentrazione (ppm)	volume (l)	Mb (mg)
1	9a	52.764	0.1	5.2764
1	9b	52.639	0.1	5.2639
2	8a	58.407	0.1	5.8407
2	8b	51.946	0.1	5.1946
3	1a	47.235	0.1	4.7235
3	1b	50.405	0.1	5.0405
4	3a	43.487	0.1	4.3487
4	3b	42.113	0.1	4.2113
5	2a	43.583	0.1	4.3583
5	2b	39.772	0.1	3.9772

Si sono quindi confrontate le masse calcolate attraverso il volume della soluzione con le masse stimate dal bilancio di massa. Si riporta il confronto attraverso il grafico in *immagine 75* dove si riportano le masse stimate sulle ascisse e le masse misurate in ordinate. La distanza dei punti dalla retta bisettrice indica la differenza tra il valore atteso da quello misurato.

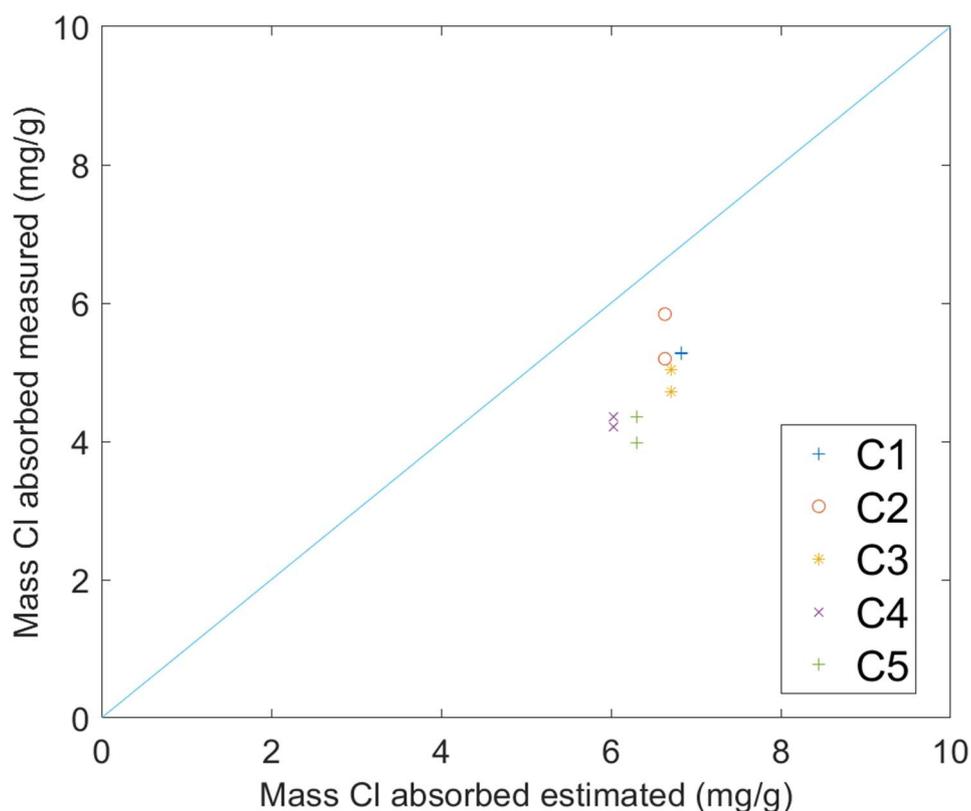


Figura 75: Valori misurati vs valori stimati

Come si osserva dal grafico in *figura 75* la massa assorbita misurata sui campioni reagiti è inferiore rispetto alle quantità calcolate dal bilancio di massa. Oltre alle condizioni non ideali che non posso garantire

un'efficienza del reattore del 100%, le misure effettuate sulla soluzione campione-acqua non permettono di quantificare i possibili composti del cloro non solubili presenti nel campione.

Conclusioni

L'acido cloridrico è un composto altamente richiesto e consumato da numerosi processi industriali; inoltre, la sua natura aggressiva lo rende tossico e nocivo per la salute umana e impattante per l'ambiente. È dunque di primario interesse effettuare una corretta gestione della sostanza in fase di abbattimento.

La presenza di composti a base di cloro (naturalmente nelle regioni marine) anche nelle regioni continentali densamente popolate attribuiscono alle attività antropiche le responsabilità delle emissioni. Le emissioni di acido cloridrico sono principalmente causate dalla combustione di rifiuti; mentre il particolato pCl dalla combustione di biomassa. I paesi in via di sviluppo a causa dell'aumento della popolazione e delle attività industriali sono associati a intense emissioni dalla combustione di rifiuti. In Cina le emissioni HCl sono dovute ai processi industriali alimentati a carbone. In Europa le emissioni HCl provengono dal settore energetico e dall'incenerimento dei rifiuti. Le emissioni pCl provengono principalmente nei continenti dove viene bruciata la biomassa Africa, Asia; oppure dai frequenti incendi naturali provenienti dalle regioni boreali, savane e foreste continentali. Le serie temporali mostrano come le emissioni HCl abbiano avuto un andamento crescente dal 1960 al 1990 per poi diminuire nel tempo grazie alla adozione dei dispositivi APCD che compensano i contributi dovuti all'evoluzione dei processi industriali. I pCl dipendendo fortemente dagli incendi hanno un andamento ondulatorio complessivamente costante. In confronto a gli altri inquinanti atmosferici (NO_x e SO_x) le emissioni di tCl seguono andamenti simili: crescenti dal 1960 fino al 1990 poi si verifica una diminuzione dovuta al contributo degli APCD. Diversamente NH_3 si osserva un comportamento sempre crescente proveniente dal settore agricolo in continua espansione per soddisfare incremento globale della popolazione. Le emissioni di HCl e pCl implicano ad un aumento della produzione ClNO_2 durante la notte per poi al mattino tramite fotolisi liberare cloro radicale Cl^\cdot che reagisce facilmente con VOCs in grado di influenzare la produzione di ozono e SOA (Secondary Organic Aerosol).

Tra le migliori tecniche disponibili (BAT) viene considerato il sistema Duct sorbent injection, per l'abbattimento di gas acidi. Il sistema consiste nell'immettere tramite dispositivi di iniezione un agente sorbente lungo la linea dei gas effluenti, in grado di reagire con essi in particolare ad assorbire i gas acidi presenti.

Le caratteristiche della calce idrata la rendono un ottimo agente sorbente in condizioni di alte concentrazioni di gas acidi. la reattività tra gas acidi e agente sorbente è influenzata oltre dalla natura dell'inquinante anche dalla quantità e dalla presenza degli altri inquinanti.

Le analisi svolte al SEM sui campioni hanno rivelato che sono composti visivamente da elementi più grossolani, una frazione intermedia e una frazione fine. I principali elementi chimici che sono stati individuati dalle microanalisi sono il carbonio, il calcio e l'ossigeno; nei campioni 2, 4 e 5 è stato trovato anche il magnesio. Elaborando gli spettri delle microanalisi si constata che gli elementi più grossolani siano costituiti da calcio puro mentre quella più fine da idrossido di calcio. Il campione 1 presenta un aspetto omogeneo e uniforme; il campione 2 invece è il più eterogeneo, il campione 3 oltre a essere eterogeneo ha numerose impurezze e grani di diversa grandezza; il campione 4 è molto omogeneo ed è composto da particelle molto fini che tendono ad aggregarsi; infine, nel campione 5 sono state ritrovate delle fibre organiche. Le analisi sui campioni reagiti mostrano un aspetto simile; dagli spettri emerge il cloro solo nella frazione più fine del campione.

In seguito alle analisi XRD si può concludere che tutti i campioni sono principalmente costituiti da Idrossido di Calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. In tutti i campioni è presente una certa percentuale di Carbonato di Calcio CaCO_3 , che rappresenta probabilmente la porzione che non si è convertita in calce idrata. Questa componente ricopre

circa il 10 % ad eccezione del Campione 4 che risulta avere la percentuale maggiore di idrossido di Calcio (96,37%). Dai risultati ottenuti, inoltre, viene confermata la presenza di Magnesio nei campioni 2, 4 e 5 come emerso dalle analisi al SEM. La presenza di magnesio sottoforma di ossido di magnesio MgO e non idrossido di magnesio MgOH potrebbe indicare che il processo di idratazione ha coinvolto solamente la calce e non l'ossido di magnesio. I Campioni 4 e 5 hanno una quantità di MgO significativa rispetto al campione 2, questo, come è stato già detto, potrebbe migliorare la capacità di assorbimento di gas acidi per alte temperature [24].

Le prove di assorbimento mostrano che la massa di cloruri assorbita dai campioni hanno un andamento lineare nel tempo. Il campione 1 risulta avere la capacità di assorbimento migliore; i campioni 2 e 3 sono soggetti ad una grande variabilità nei risultati, probabilmente a causa della loro eterogeneità; il campione 4 invece è il meno performante in quanto la granulometria estremamente fine potrebbe peggiorare le prestazioni del campione, dato che le particelle tendono ad aggregarsi ed essere quindi meno reattive.

Le prove di assorbimento eseguite a 150 °C confermano il comportamento lineare della massa assorbita nel tempo, ma su tutti i campioni le misure risultano molto più stabili. La ragione può essere identificata nelle condizioni di umidità durante la fase di preparazione del campione che nelle prove a temperatura ambiente possono influire nei risultati mentre a temperature elevate l'acqua viene eliminata dal campione. Rispetto ai risultati delle prove a temperatura ambiente la massa assorbita dai campioni risulta inferiore in media di circa il 4%; anche in questo caso il campione 1 è il più performante mentre il campione 4 ha la minore capacità di assorbimento.

Per quanto riguarda le analisi svolte sui campioni reagiti; il confronto tra la massa stimata attraverso il bilancio di massa e quella misurata nei campioni a fine prova indica che la massa di cloro misurata è minore di quella attesa. La ragione di questa differenza è dovuta probabilmente al tipo di prova che consente di misurare solamente la frazione solubile e che non tutto il cloro è stato disciolto.

Le prove di assorbimento hanno mostrato che in 60 minuti la massa assorbita nei campioni non ha raggiunto l'asintoto. Si potrebbero quindi effettuare ulteriori analisi incrementando la durata delle prove. In tal modo sarebbe possibile confrontare i tempi con i quali i diversi campioni assorbono la quantità massima di cloruri. Un' ulteriore modifica della prova di assorbimento, che potrebbe risultare interessante, è quella di utilizzare una miscela di gas acidi, ad esempio HCl e SO₂. In questo modo le condizioni di prova si avvicinerebbero a quelle di esercizio di una comune linea di abbattimento fumi, dove c'è la coesistenza di più gas e composti inquinanti.

Ringraziamenti

Ringrazio prima di tutto la mia relatrice Prof.ssa Deborah Panepinto e la Prof.ssa Mariachiara Zanetti per avermi proposto questo argomento tesi, dandomi l'opportunità di lavorare a un progetto molto interessante e stimolante. In particolare, vorrei esprimere la mia gratitudine all'Ing. Marco Ravina, che durante tutte le attività in laboratorio e non, mi ha seguito e aiutato con pazienza e estrema disponibilità, dandomi piena fiducia e insegnandomi veramente tanto.

In secondo luogo, ringrazio tutti i miei colleghi e amici che hanno migliorato il mio percorso universitario, alleggerendo i momenti più pesanti e condividendo gioie e paure. Vi ringrazio perché insieme abbiamo dimostrato che la collaborazione, piuttosto della competizione, porta a risultati migliori.

Ringrazio inoltre gli amici di sempre, al di fuori dal contesto universitario, che mi sono stati sempre vicini nonostante i percorsi diversi e che continuano a supportarmi.

In fine la mia famiglia che ha sempre creduto in me e che attraverso i loro sacrifici mi ha permesso di realizzare i miei obiettivi. A mia sorella Martina, mio riferimento da sempre, che ha visto in me la possibilità di iniziare questo percorso prima di me. Devo a lei la fiducia e il coraggio di aver intrapreso questa strada universitaria. A mio padre che con il suo esempio mi ha mostrato come con la pazienza e la dedizione qualsiasi risultato sia raggiungibile. A mia madre alla quale devo tutta la forza impiegata nei momenti più bui e la soddisfazione dei miei successi.

Riferimenti

- [1] S. Austin e A. Glowacki, «Hydrochloric Acid», in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, A c. di, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, p. a13_283. doi: 10.1002/14356007.a13_283.
- [2] Jâbir Ibn Hayyân, «Un grand chimiste», in *Un grand chimiste*, 2002.
- [3] L. B. Mekler, «On the problem of oncogene of tumour viruses», *Acta Virol.*, vol. 19, fasc. 6, pp. 501–508, nov. 1975.
- [4] V. Villavecchia, G. Eigenmann, e I. Ubaldini, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*. in Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, no. v. 1. Hoepli, 1973. [Online]. Disponibile su: https://books.google.it/books?id=xQDP3Ek_--AC
- [5] W. Büchner, G. Winter, R. Schliebs, e K.H. Büchel, *Chimica inorganica industriale*. Piccin, 1996.
- [6] «hydrochloric_acid_handbook.pdf».
- [7] B. Zhang *et al.*, «Global Emissions of Hydrogen Chloride and Particulate Chloride from Continental Sources», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, fasc. 7, pp. 3894–3904, apr. 2022, doi: 10.1021/acs.est.1c05634.
- [8] «hpa_hydrogen_chloride_toxicological_overview_v1.pdf».
- [9] «SICNUC-P000-036.pdf».
- [10] S. Mylona, «Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and depositions», *Tellus B Chem. Phys. Meteorol.*, vol. 48, fasc. 5, p. 662, gen. 1996, doi: 10.3402/tellusb.v48i5.15939.
- [11] L. Liu *et al.*, «Source Identification of Trace Elements in PM2.5 at a Rural Site in the North China Plain», *Atmosphere*, vol. 11, fasc. 2, p. 179, feb. 2020, doi: 10.3390/atmos11020179.
- [12] J. R. Richards, «APTI Course 415 Third Edition».
- [13] European Commission. Joint Research Centre., *Best Available Techniques (BAT) reference document for large combustion plants: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control)*. LU: Publications Office, 2017. Consultato: 3 luglio 2023. [Online]. Disponibile su: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/949>
- [14] European Commission. Joint Research Centre., *Best Available Techniques (BAT) reference document for waste incineration: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*. LU: Publications Office, 2019. Consultato: 6 luglio 2023. [Online]. Disponibile su: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/761437>
- [15] A. J. Turner e P. E. Hick, «Inhibition of aldehyde reductase by acidic metabolites of the biogenic amines», *Biochem. Pharmacol.*, vol. 24, fasc. 18, pp. 1731–1733, set. 1975, doi: 10.1016/0006-2952(75)90016-7.
- [16] A. Weyer, A c. di, *EwaGlos: European illustrated glossary of conservation terms for wall paintings and architectural surfaces; English definitions with translations into Bulgarian, Croatian, French, German, Hungarian, Italian, Polish, Romanian, Spanish and Turkish*. in Series of publications by the Hornemann Institute, no. 17. Petersberg: Imhof, 2015.

- [17] R. R. Scherberger, H. Kaess, e S. Brückner, «[Studies on the action of an anticholinergic agent in combination with a tranquilizer on gastric juice secretion in man]», *Arzneimittelforschung.*, vol. 25, fasc. 9, pp. 1460–1463, set. 1975.
- [18] «SubstanceDatashet-001150.pdf».
- [19] L.-P. Nethe e U. Stingl, «Special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents», *Mater. Sci.*, vol. 61, fasc. 7.
- [20] V. Gold, A c. di, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4^a ed. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. doi: 10.1351/goldbook.
- [21] E. Ivanov *et al.*, «Studies on the mechanism of the changes in serum and liver gamma-glutamyl transpeptidase activity. II. Experimental hexachlorobenzene porphyria in rabbits», *Enzyme*, vol. 21, fasc. 1, pp. 8–20, 1976, doi: 10.1159/000458837.
- [22] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, e D. Wei, *Solid state physics*, Revised edition. Singapore: Cengage Learning Asia Pte Ltd, 2016.
- [23] A. Hewat, W. I. F. David, e L. Van Eijck, «Hugo Rietveld (1932–2016)», *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, fasc. 4, pp. 1394–1395, ago. 2016, doi: 10.1107/S1600576716012061.
- [24] «2018_04_AmadeiMonti.pdf».