



POLITECNICO DI TORINO

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

Sessione di laurea: 4 dicembre 2023

PROVE DI ASSORBIMENTO PER LA VALUTAZIONE DI REAGENTI PER IL TRATTAMENTO DI FUMI CONTENENTI SOSTANZE ACIDE

Relatrice:

Prof.ssa Ing. Mariachiara Zanetti

Correlatore:

Ing. Marco Ravina

Candidato:

Giorgia Piccirillo

A.A. 2022/2023

Sommario

Introduzione	4
1. Gas acidi.....	5
1.1. Principali sorgenti.....	5
1.2. Sistemi di abbattimento gas acidi.....	5
1.2.1. Sistemi a umido	5
1.2.2. Sistemi a semisecco	6
1.2.3. Sistemi a secco.....	7
1.3. Utilizzo di agenti sorbenti.....	8
1.3.1. Sorbenti a base di calce	9
1.3.2. Sorbenti a base di sodio.....	11
1.3.3. Utilizzo di sorbenti a confronto	12
2. HCl.....	14
2.1. Produzione.....	14
2.1.1. Recupero da processi di sintesi organica.....	14
2.1.2. Reazione di spostamento di NaCl con acido solforico.....	14
2.1.3. Processo Hargreaves	15
2.1.4. Sintesi diretta.....	15
2.2. Proprietà e impieghi	15
2.3. Effetti locali e globali, salute e sicurezza	20
2.4. Tecnologie di abbattimento HCl.....	23
2.4.1. Dry Scrubbers	23
2.4.2. Efficienza di abbattimento di HCl	26
2.5. BAT attualmente disponibili	29
2.5.1. Tecniche di prevenzione e controllo emissioni HCl in impianti di combustione a carbone e lignite	32
2.5.2. Tecniche di prevenzione e controllo emissioni HCl in impianti di combustione a biomassa/torba	35
2.5.3. Conclusioni sulle BAT.....	39
3. Prove e analisi di laboratorio.....	42
3.1. Analisi al SEM.....	43
3.1.1. Componenti	43
3.1.2. Osservazioni.....	45
3.1.3. Processo di prova.....	46
3.2. Analisi XRD.....	46
3.3. Analisi con ICP-MS.....	48
3.4. Analisi della BET con il porosimetro	50

3.5. Prove di assorbimento.....	53
4. Risultati prove e analisi di laboratorio.....	56
4.1. Risultati ottenuti dall' analisi al SEM	56
4.1.1. Risultati analisi al SEM prima delle prove di assorbimento.....	56
4.1.2. Risultati analisi al SEM dopo le prove di assorbimento (150°C).....	72
4.2. Risultati ottenuti dall' analisi XRD	85
4.3. Risultati analisi con ICP-MS	89
4.4. Risultati analisi BET con porosimetro	90
4.5. Risultati ottenuti dalle prove di assorbimento.....	91
4.5.1. Risultati ottenuti a temperatura di 40°C	91
4.5.2. Risultati ottenuti a temperatura di 150°C	94
4.6. Risultati ottenuti dalle prove sui campioni reagiti	97
5. Caso in condizioni reali	98
6. Conclusioni	100
Bibliografia.....	103

Introduzione

La presenza di gas acidi nell'atmosfera, derivanti dagli impianti di combustione e dall'incenerimento di rifiuti, può provocare problemi di carattere ambientale e sanitario. Per questo motivo sono necessari sistemi di abbattimento di questi composti.

I principali gas acidi prodotti da attività antropiche sono l'HCl, l'HF e l'SO₂. Il loro trattamento può avvenire anche mediante l'utilizzo di agenti sorbenti, di cui i principali sono a base di calce o a base di sodio.

In questa tesi vengono trattate le tematiche riguardanti l'acido cloridrico, un gas acido pericoloso per l'uomo, ed in particolare vengono esposte le tecnologie legate al suo abbattimento. Parte centrale della tesi consiste nell'esecuzione di prove di assorbimento, di cui in seguito vengono riportati i risultati, eseguite utilizzando quattro campioni differenti (due di calce idrata e due di bicarbonato di sodio), con lo scopo di confrontare la loro capacità di assorbire l'acido cloridrico.

Le prove di assorbimento sono state effettuate utilizzando un impianto sperimentale, realizzato in laboratorio, con lo scopo di simulare le condizioni riscontrate in un sistema DSI (Duct Sorbent Injection). Queste prove comportano l'esposizione dei campioni a una miscela di acido cloridrico e la misurazione della concentrazione di cloruri disciolti nell'assorbitore a valle mediante l'utilizzo di cromatografo ionico. Attraverso un bilancio di massa, si stima la quantità di cloro trattenuta dal campione, ovvero la capacità di assorbimento del campione stesso. Lo scopo di queste prove è confrontare le capacità di assorbimento tra i diversi campioni. Inoltre, queste prove sono state effettuate andando ad aumentare la temperatura, così da poter valutare l'effetto di questa sull'assorbimento.

Oltre alle prove di assorbimento, i campioni sono stati sottoposti a prove per la loro caratterizzazione chimico-fisica, ovvero l'analisi al microscopio elettronico (SEM), analisi di diffrazione dei raggi X (XRD), analisi con spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS), analisi della BET con porosimetro. Le prove sui reagenti, invece, hanno lo scopo di confermare la quantità di cloro assorbita dal campione, precedentemente stimata attraverso il bilancio di massa.

Le analisi al SEM consentono di ottenere informazioni sulle specie chimiche presenti, esaminando dettagliatamente l'aspetto di ciascun campione individuando le strutture presenti in questo.

Le analisi di diffrazione a raggi X permettono di ottenere un'analisi quantitativa o semi-quantitativa delle fasi presenti nei campioni (metodo Rievelt), ricavate confrontando gli spettri ottenuti con quelli memorizzati nella libreria dei composti chimici noti.

Le analisi ICP-MS, essendo prove ad elevata sensibilità, consentono di caratterizzare più approfonditamente il campione fornendo la composizione di questo sotto forma di percentuali in peso dei componenti desiderati.

Le analisi BET con porosimetro consentono di ottenere i valori di superficie specifica e porosità di ciascun campione. Dati che permettono di stabilire la qualità del sorbente in quanto influenzano la reattività di questo.

Infine, le prove condotte sui campioni reagenti consistono nel prelevare una quantità di campione reagito, la quale viene miscelata con acqua ultrapura, e nel misurare la concentrazione di cloruri dopo un certo periodo di agitazione, così da poter verificare se questa quantità corrisponde o meno a quella ricavata dal bilancio di massa.

Al termine della tesi è presentato un caso in condizioni reali in cui, a partire da dati reali, sono stati ricavati quantitativi e costi orari dei campioni analizzati, così da poter determinare la scelta più conveniente, tra questi, per l'abbattimento di HCl.

1. Gas acidi

1.1. Principali sorgenti

Con il termine “gas acidi” si tende ad identificare una famiglia di sostanze aeriformi a pH acido che sono dannose, inquinanti e spesso corrosive.

Uno dei principali problemi dei grandi impianti di combustione e di quelli di incenerimento di rifiuti è la continua immissione di inquinanti in atmosfera formati durante la combustione. I composti acidi come HCl, SO₂ e HF sono senza dubbio quelli che scatenano maggior interesse a causa del loro elevato impatto ambientale, con problemi relativi principalmente all’acidificazione delle precipitazioni, e di carattere sanitario, a causa della loro tossicità per l’uomo.

1.2. Sistemi di abbattimento gas acidi

Per la neutralizzazione dei gas acidi si possono impiegare singolarmente, oppure in serie, i seguenti processi:

- Sistemi a umido: sistema basato sull’assorbimento, in cui i gas di scarico vengono messi in contatto con un solvente, solitamente una soluzione acquosa contenente reagenti alcalini come l’idrossido di sodio. I prodotti della reazione si trovano in fase acquosa, pertanto il sistema genera effluenti liquidi;
- Sistemi a semisecco: l’agente assorbente viene introdotto nella corrente gassosa sotto forma di sospensione o soluzione acquosa altamente concentrata, come ad esempio il latte di calce. Quando questa soluzione entra in contatto con i gas acidi, l’acqua presente in essa evapora e, di conseguenza, i prodotti di reazione sono secchi;
- Sistemi a secco: sistema basato sull’adsorbimento, in cui i gas di scarico vengono messi in contatto con un agente adsorbente che viene iniettato sotto forma di polvere. I prodotti di reazione sono secchi.

I reagenti più comunemente utilizzati per neutralizzare i gas acidi sono la calce e il bicarbonato di sodio. La calce viene prevalentemente impiegata nei sistemi umidi o semiseccchi, ma può anche essere utilizzata come additivo nei processi di rimozione a secco; il bicarbonato di sodio, invece, è preferito solitamente nei sistemi a secco. Nei sistemi a secco o semisecco è possibile utilizzare anche il carbone attivo, oltre a un agente neutralizzante, per affrontare contemporaneamente l’assorbimento degli inquinanti acidi e l’adsorbimento di sostanze come il mercurio, le diossine e i furani.

Nel caso dei sistemi a umido, i residui del processo sono costituiti da soluzioni esauste che richiedono trattamenti di neutralizzazione e precipitazione, mentre nei sistemi a secco, i residui sono sotto forma di solidi. In quest’ultimo caso, la minore produzione di residui da smaltire può bilanciare il costo più elevato dei reattivi, creando condizioni economiche favorevoli per il loro utilizzo (a condizione di mantenersi in una finestra di temperatura tale da garantire l’efficienza ottimale dei reagenti alcalini: tra i 130°C e i 160°C per la calce; mentre temperature maggiori di 160°C per il bicarbonato di sodio) [1].

1.2.1. Sistemi a umido

Il processo di rimozione a umido consiste nello sfruttare il processo di trasferimento in fase liquida dell’inquinante, mettendo così in contatto il gas da trattare con specifici liquidi assorbenti. Questo processo può portare alla rimozione dell’inquinante attraverso due meccanismi distinti. Il primo meccanismo è di natura fisica, in quanto l’inquinante viene eliminato principalmente grazie alle proprietà solventi del liquido utilizzato; il secondo è di natura chimica, poiché il reagente aggiunto al gas agisce chimicamente con l’inquinante. Per questo scopo vengono impiegati reattori specializzati noti come “wet scrubber”, come ad esempio le torri a spruzzo. Nel caso dei composti alogenidrici come l’acido cloridrico (HCl), il fluoruro di idrogeno (HF) e l’acido bromidrico (HBr), essi sono altamente idrofili e vengono generalmente rimossi

utilizzando acqua. Per quanto riguarda il biossido di zolfo (SO_2), l'idrogeno solforato (H_2S), il cloro e gli acidi organici, si impiegano soluzioni alcaline (di calce, magnesio, soda, ecc.), in quanto essi mostrano una scarsa solubilità in acqua.

In Figura 1 è illustrato uno schema impiantistico semplificato di un classico wet scrubber. I gas da purificare raggiungono il reattore di assorbimento dopo essere stati raffreddati e aver attraversato un sistema di rimozione delle particelle solide. La corrente gassosa viene introdotta dal basso e aspirata da un ventilatore situato solitamente alla base del camino. Questa corrente viene messa in contatto con una miscela reagente che viene spruzzata dall'alto del reattore, agendo in controcorrente. Il liquido, che contiene sostanze acide, si raccoglie sul fondo della torre. Successivamente, viene inviato a un serbatoio di ricircolo, dove si separano i sedimenti più densi dall'acqua riciclabile contenente il sorbente fresco. Una pompa di ricircolo reintroduce la miscela attiva nell'assorbitore, dopo averla opportunamente integrata con una quantità di reagente fresco.

Tuttavia, è importante notare che questa tecnologia presenta alcuni svantaggi significativi. È necessario un sistema per trattare i reflui e le acque di scarto, oltre alla richiesta di preriscaldare la corrente gassosa prima di essere inviata nel camino. Questo perché la temperatura in uscita dalla colonna è solitamente compresa tra i 40°C e i 60°C , il che è troppo basso per garantire una dispersione adeguata dei fumi in atmosfera.

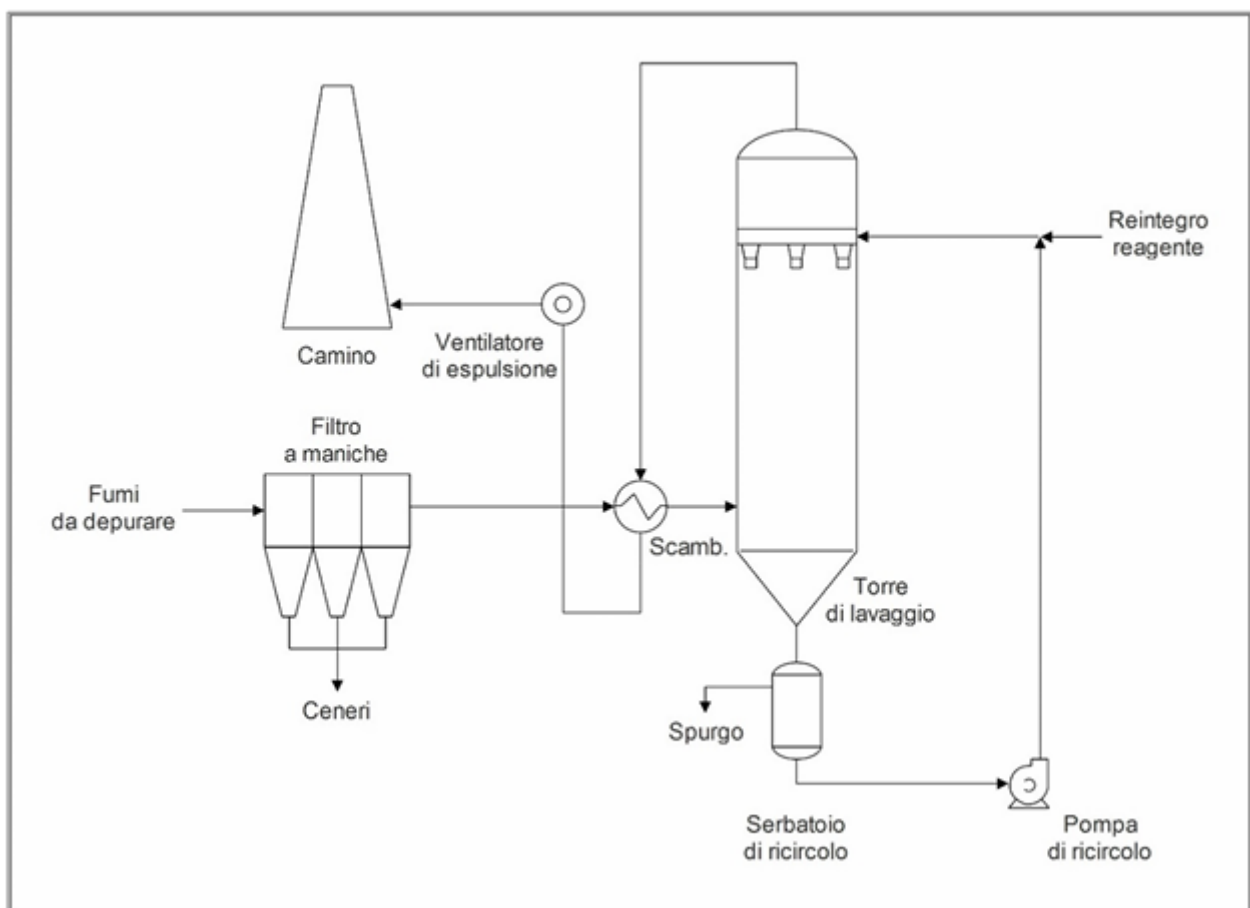


Figura 1. Schema semplificato di impianto di rimozione a umido [1]

1.2.2. Sistemi a semisecco

I sistemi di rimozione a semisecco utilizzano la somministrazione di un reagente neutralizzante sotto forma di sospensione liquida altamente concentrata. In questo processo la parte liquida evapora dopo la somministrazione e la rimozione effettiva avviene grazie al contatto tra l'inquinante e un sorbente in forma

secca di polvere fine. Questi reagenti vengono dosati in reattori di neutralizzazione dedicati, spesso costituiti da un sistema Venturi. Successivamente si passa attraverso un sistema di abbattimento dei sali di reazione e delle polveri trascinate (normalmente un filtro a maniche) [2], dove le reazioni si completano.

In Figura 2 è raffigurato un schema semplificato di tale processo. I fattori che influenzano la chimica di assorbimento sono principalmente la temperatura dei gas di scarico, la concentrazione degli inquinanti e le dimensioni medie delle gocce nell'agente assorbente. Per la costruzione del reattore è possibile impiegare materiali meno costosi rispetto ai sistemi ad umido grazie ai minori problemi di tenuta e corrosione. Inoltre, dato che le temperature operative della corrente gassosa sono comprese tra i 120°C e i 160°C in ingresso e tra i 65°C e 80°C in uscita, non è necessario preriscaldarla prima di inviarla nel camino. Questi sistemi sono progettati per assicurare un efficace utilizzo del sorbente, anche se l'efficienza può essere influenzata negativamente da problematiche legate al dosaggio omogeneo di una soluzione e al rischio di occlusione degli ugelli; inoltre, il principale svantaggio di questo tipo di impianto è l'uso di un sorbente più costoso rispetto ai sistemi a umido [1].

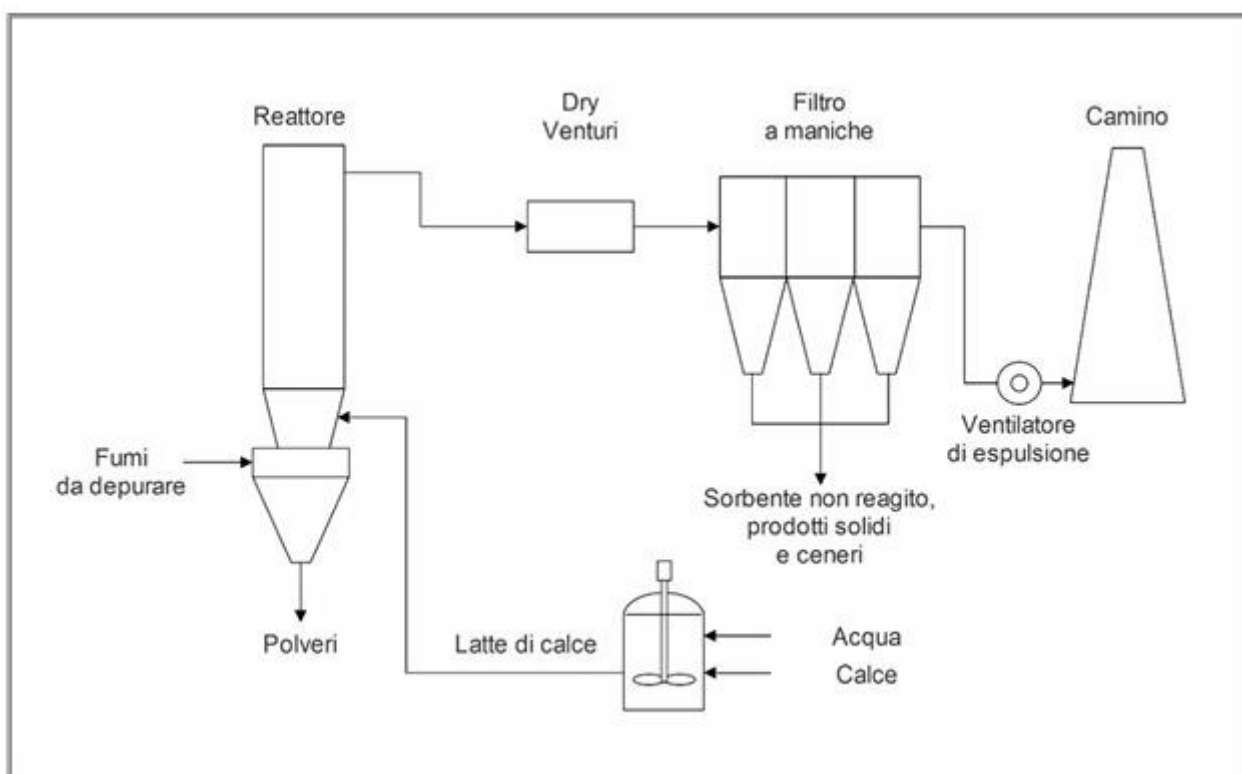


Figura 2. Schema semplificato di impianto di rimozione a semisecco [1]

1.2.3. Sistemi a secco

I sistemi di rimozione a secco sfruttano l'iniezione diretta di reagenti solidi sotto forma di polveri fini. Questo processo di iniezione avviene direttamente nei condotti dei fumi attraverso sistemi a coclea o ad aria compressa. Il flusso gassoso risultante, che contiene sia i prodotti di reazione, sia il reagente non utilizzato, viene successivamente indirizzato a un sistema di abbattimento (tipicamente un filtro a maniche). I composti solidi generalmente utilizzati sono calce idrata, bicarbonato di sodio, idrossido di sodio e ossido di calcio. La quantità di sorbente che viene introdotta dipende dalla temperatura e dal tipo di reagente utilizzato, in relazione alla sua efficacia di abbattimento degli inquinanti. Di solito, si opera con un notevole eccesso di reagente rispetto al valore stechiometrico, in un intervallo tra il 200% e il 400%, e la temperatura operativa è mantenuta sopra i 140°C [3]. A differenza delle altre tecnologie menzionate in precedenza, i sistemi a secco offrono il vantaggio di non richiedere l'uso di soluzioni acquose e di generare prodotti finali da smaltire che sono già in forma secca.

Uno schema semplificato di tale processo è riportato in Figura 3.

Le reazioni di neutralizzazione dei composti acidi comportano la formazione di precipitati salini (ad esempio NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaSO_4), che, insieme alla parte di sorbente non reagito possono essere rimossi da un sistema di abbattimento delle particelle, come un filtro a maniche o un elettrofiltro. Alla luce di queste considerazioni, l'impianto risulta essere di facile realizzazione, sia dal punto di vista impiantistico che gestionale, la temperatura dei gas di scarico è sufficiente per garantire una dispersione efficace dei fumi dal camino senza la necessità di preriscaldamento e la corrente residua da trattare è completamente priva di umidità.

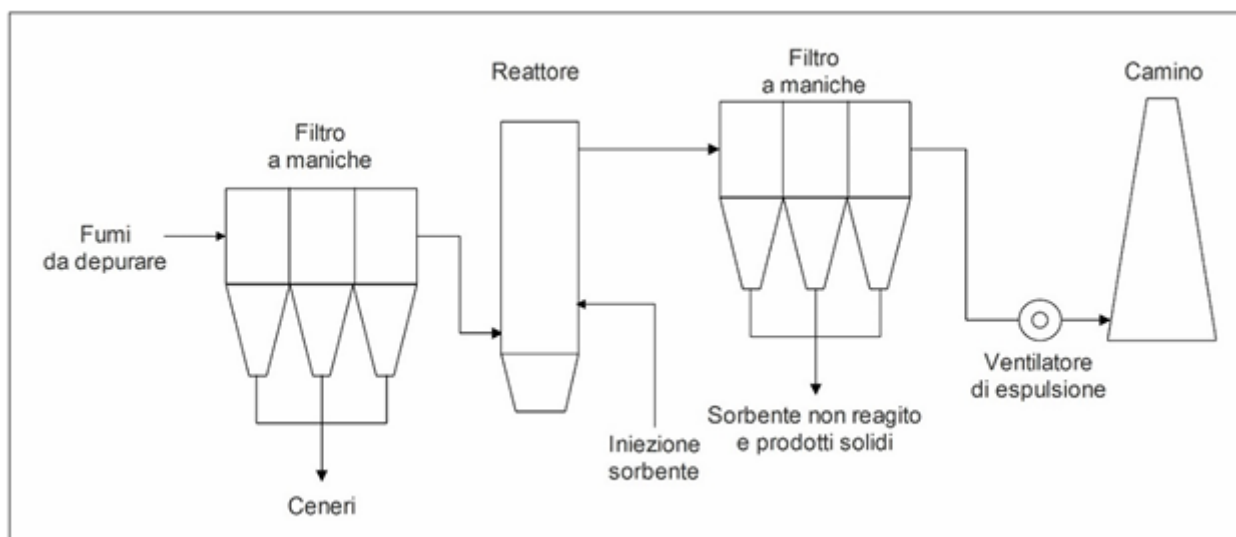


Figura 3. Schema semplificato di impianto di rimozione a secco [1]

Nonostante un impianto di rimozione a secco può offrire vantaggi in termini di riduzione dei costi di capitale fisso, gestione, manodopera e trattamento reflui, bisogna considerare che il costo del sorbente è maggiore e che sono necessarie quantità significativamente più elevate rispetto ad altri metodi. Pertanto, la scelta tra un sistema di trattamento a secco o altri approcci dipende da molteplici fattori, inclusi i costi operativi e le esigenze specifiche dell'applicazione [1].

1.3. Utilizzo di agenti sorbenti

Come già detto precedentemente, i reagenti usati più frequentemente per l'abbattimento dei gas acidi sono la calce e il bicarbonato di sodio.

In Figura 4 si può osservare la distribuzione percentuale dei reagenti più utilizzati in Italia secondo l'ISPRA (2014).

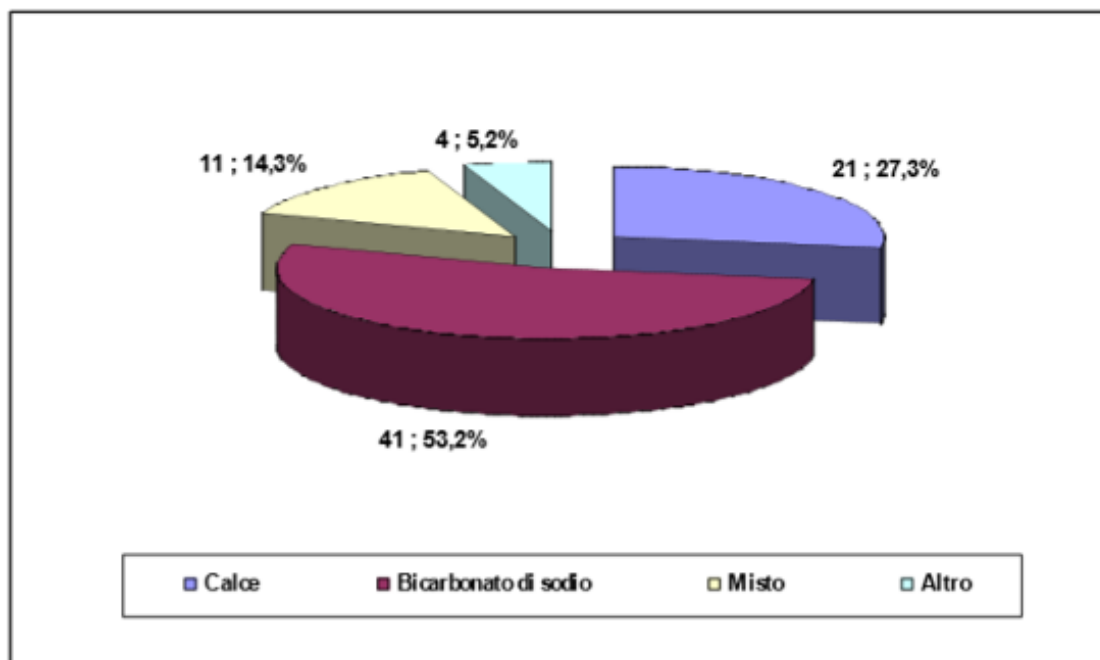


Figura 4. Distribuzione percentuale dei reagenti impiegati nei sistemi di rimozione a secco (ISPRA-Federambiente, 2014) [4]

Utilizzo dei sorbenti a secco può avvenire ad alta o bassa temperatura. La rimozione dei gas acidi a temperature elevate comporta l'iniezione diretta di un reagente alcalino, generalmente come polvere secca micronizzata, nella camera di combustione, nella zona di combustione o nella post-combustione. Una volta iniettati ad alta temperatura, i reagenti manifestano una prima fase di attivazione termica, molto rapida, che porta alla formazione di composti molto reattivi e si differenzia a seconda del reagente; e una seconda fase di assorbimento effettivo dell'inquinante. D'altra parte, per l'abbattimento dei gas acidi a bassa temperatura, si procede col dosaggio dei reagenti neutralizzanti (sotto forma di polvere secca micronizzata) direttamente lungo la linea dei fumi o attraverso reattori dedicati posti a valle della sezione dell'impianto.

L'efficienza dei sistemi di neutralizzazione a secco dipende da diverse variabili, che includono le caratteristiche chimiche e fisiche del sorbente utilizzato, come la granulometria, la superficie specifica e il volume dei pori. Inoltre, l'efficienza è influenzata dalle condizioni operative, come il rapporto stechiometrico di dosaggio del reagente, nonché dalle condizioni del flusso da trattare, come la concentrazione degli inquinanti e l'umidità dei gas di scarico [4].

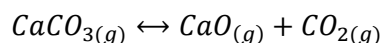
1.3.1. Sorbenti a base di calce

Il termine "calce" rappresenta in modo generico tutte le diverse forme chimiche e fisiche di ossidi e/o idrossidi di calcio e magnesio che derivano dalla lavorazione di rocce carbonatiche sedimentarie. Queste rocce includono calcari e dolomie, costituiti rispettivamente da calcite (CaCO_3) e dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

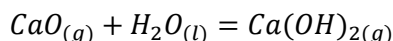
La produzione di calce è una pratica che risale ad almeno 4000 anni fa ed infatti si hanno testimonianze del suo utilizzo nell'antico Egitto, in Mesopotamia, così come nella cultura greca e romana. Questa veniva utilizzata principalmente per la costruzione di templi, acquedotti, strade e nell'arte (ad esempio per la realizzazione di affreschi murali e decorazioni). L'utilizzo della calce in ambito industriale è una pratica relativamente recente. In particolare, l'impiego della calce nei processi di trattamento degli effluenti gassosi è stato sviluppato nei primi anni del 1900, sviluppo avvenuto in risposta al largo uso del carbone come fonte di energia, ed implementato su larga scala a partire dagli anni '60 del secolo scorso [4].

Per la produzione della calce si utilizzano, come materie prime, calcare e dolomia. Il materiale roccioso estratto dai giacimenti viene frantumato grossolanamente, lavato e ulteriormente ridotto di pezzatura per poter essere introdotto negli appositi forni dove viene gradualmente scaldato fino a raggiungere una

temperatura tra i 900°C e i 1200°C. Raggiunte queste temperature, la pietra calcarea si trasforma in ossido di calcio (o calce viva) e anidride carbonica:



Dalla calce viva è possibile ottenere la calce idrata (o calce spenta) attraverso la reazione di idratazione (o spegnimento).



La **calce idrata** può essere impiegata in vari settori, come quello edilizio, industriale (come reagente o componente), in pittura, ecc., grazie alle sue caratteristiche da base forte. Poiché può provocare irritazioni cutanee, respiratorie o gravi lesioni oculari, vista la sua versatilità in numerosi ambiti lavorativi, devono essere adottate misure di sicurezza adeguate per garantire la salute e sicurezza dei lavoratori e delle persone che possono essere esposte [5].

La reattività dell'idrossido di calcio nei confronti degli acidi è massima per l'SO₃ e minima per la CO₂, in particolare:

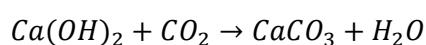
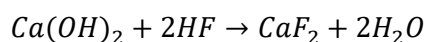
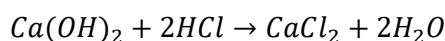
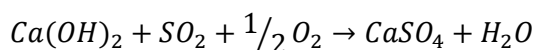
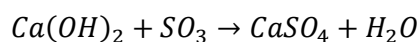
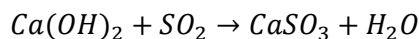


Poiché nella realtà i gas di scarico presentano una composizione molto diversa in termini di massa, con componenti maggiormente presenti $H_2O > CO_2 > HCl > SO_2 > HF > SO_3$, ciò dimostra che nonostante la CO₂ sia poco reattiva, essa reagisce comunque con l'idrossido di calcio. Per quanto riguarda l'SO₂ invece, essendo poco reattivo e avendo una bassa frequenza all'interno dei fumi di scarico, l'efficienza di rimozione risulta essere minore di quella che si ha per HCl.

In ogni caso, si possono utilizzare diversi prodotti della calce a seconda della diversa applicazione:

- Carbonato di calcio fine (CaCO₃): nei sistemi a basso contenuto di di SO₂ e HCl nel gas grezzo o come additivo nelle camere di combustione;
- Ossido di calcio fine (CaO): nei sistemi di assorbimento a spruzzo con un proprio impianto di scagliatura per la produzione del latte di calce;
- Idrossido di calcio fine (Ca(OH)₂): nei sistemi dove gli inquinanti possono essere presenti in alte concentrazioni.

Ciascuno di questi prodotti è adatto per un'applicazione specifica e la scelta del giusto impiego dipende dalla concentrazione di contaminante acido, dalla temperatura del gas e dalla reattività stechiometrica associata. Le reazioni che si possono verificare sono le seguenti [6]:



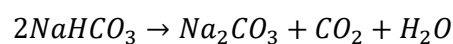
I sorbenti a base di calce vengono utilizzati sia nei processi di neutralizzazione dei gas acidi a bassa temperatura, che in quelli ad alta temperatura. Oltre alla temperatura, le caratteristiche fisiche del materiale sorbente giocano un ruolo significativo nell'efficacia della neutralizzazione dei gas acidi. In particolare, la superficie specifica e la superficie dei pori all'interno del materiale assorbente svolgono un

ruolo cruciale nel permettere lo sviluppo del processo ed infatti la reattività è proporzionale alla superficie specifica delle particelle. Un fenomeno che si verifica comunemente nell'impiego di sorbenti ad elevate temperature per rimuovere gas acidi è la sinterizzazione. Questa comporta una riduzione della porosità e della superficie specifica, con conseguenti modifiche nelle efficienze di rimozione. La sinterizzazione è favorita da temperature elevate, dal tempo di permanenza, dalla presenza di CO₂, H₂O o di impurità come Fe₂O₃ o Al₂O₃. Durante la sinterizzazione, si formano collegamenti tra grani adiacenti. Questi collegamenti crescono nel tempo andando a riempire gli spazi tra i grani stessi, causando una diminuzione sia degli spazi vuoti che della superficie specifica (che può raggiungere valori prossimi allo zero se il processo di sinterizzazione prosegue per temperature intorno ai 1050°C). Per quanto riguarda la calce idrata, il suo uso è preferibile a temperature comprese tra i 400°C e i 500°C, poiché in questo intervallo si inizia a verificare una certa decomposizione per deidratazione, che può aumentare la superficie specifica del materiale sorbente in relazione ai tempi di contatto più o meno prolungati. È da tenere presente, però, che per temperature maggiori potrebbero verificarsi fenomeni di sinterizzazione indesiderati [4].

1.3.2. Sorbenti a base di sodio

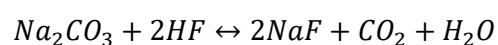
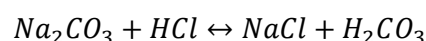
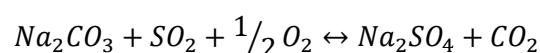
Il bicarbonato di sodio (NaHCO₃) è un sale alcalino con un pH di circa 8,5 ed è derivato dal sodio dell'acido carbonico. A temperatura ambiente, si presenta come una polvere cristallina bianca. La fonte principale di bicarbonato di sodio naturale è il minerale chiamato "trona" (Na₃(CO₃)(HCO₃)·2(H₂O)). È il reagente sodico più comunemente utilizzato nell'ambito del trattamento dei gas acidi prodotti dalla combustione, spesso dosato nei sistemi sotto forma di polvere secca, ma al contrario della calce, può essere usato solo per la rimozione a secco a bassa temperatura.

Dal punto di vista industriale, il bicarbonato di sodio viene prodotto tramite il "processo Solvay", sviluppato dal chimico belga Ernest Solvay nel 1861, che prevede la sintesi del bicarbonato di sodio a partire da cloruro di sodio (NaCl) e carbonato di calcio (CaCO₃). Successivamente il bicarbonato di sodio può essere convertito in carbonato di sodio attraverso il riscaldamento, come descritto nella relazione:



Questa reazione di decomposizione termica del bicarbonato di sodio in carbonato di sodio, che avviene molto rapidamente al di sopra dei 140°C, ma si sviluppa completamente solo al di sopra dei 190°C, risulta essere un passaggio fondamentale legato all'utilizzo di questo sorbente. Il rilascio di acqua e anidride carbonica, infatti, comportano un duplice vantaggio: rendono il carbonato di sodio fortemente poroso, da cui ne deriva un'elevata superficie specifica e quindi forte reattività nei confronti dei composti acidi da rimuovere; e comporta una significativa diminuzione del peso del reagente (fino al 37%). Questo, unito all'ulteriore rilascio di gas nelle reazioni di neutralizzazione, si traduce in una riduzione nella produzione complessiva di residui con notevoli vantaggi dal punto di vista economico e ambientale. Il bicarbonato di sodio presenta una buona affinità nei confronti dei gas da trattare, ciò permette di mantenere il rapporto stechiometrico desiderato tra il sorbente e i gas acidi, generalmente compreso tra 1,1 e 1,4, riducendo gli sprechi.

Le reazioni di neutralizzazioni dei gas acidi sono le seguenti:



Queste portano alla formazione di solfato di sodio (Na₂SO₄), cloruro di sodio (NaCl) e fluoruro di sodio (NaF), e mostrano un aumento nell'efficienza di rimozione al crescere della temperatura fino a circa 230°C. Una volta superata questa temperatura, non si osservano ulteriori miglioramenti all'aumentare della

stessa. La temperatura ottimale di esercizio è intorno ai 180-190°C, il che garantisce sia la completa decomposizione del bicarbonato di sodio che le condizioni cinetiche ottimali per l'assorbimento dei composti acidi.

Secondo alcuni studi il composto più semplice da rimuovere risulta essere l'HCl, seguito da SO₂ ed infine dall'HF. Inoltre, è importante considerare che le migliori prestazioni nella rimozione dei composti acidi si ottengono con dosaggi di bicarbonato di sodio di dimensioni granulometriche molto ridotte (dell'ordine dei decimi di micrometro). A causa della natura igroscopica del bicarbonato di sodio è necessario macinarlo appena prima dell'iniezione nella linea fumi [4].

Spesso, oltre al bicarbonato di sodio, viene dosato anche il carbone attivo per ottenere la rimozione simultanea dei metalli presenti e l'adsorbimento di microinquinanti organici, in particolare diossine e furani. Per garantire efficienze di rimozione corrette ed evitare indesiderati fenomeni di desorbimento, il carbone attivo deve operare tra i 140°C e i 180°C, pertanto è di fondamentale importanza gestire adeguatamente la temperatura di processo in modo da garantire contemporaneamente sia la decomposizione termica ottimale del bicarbonato di sodio che l'efficace funzionamento del carbone attivo [4].

1.3.3. Utilizzo di sorbenti a confronto

Nel caso di rimozione a secco dei gas acidi a bassa temperatura, possono essere impiegati sia reagenti a base di calce, che di bicarbonato.

Come detto precedentemente, l'eliminazione degli inquinanti generati dalla combustione attraverso l'uso di agenti sorbenti a bassa temperatura, di solito avviene in reattori specializzati collocati nella linea fumi a valle della caldaia. Questo approccio offre diversi vantaggi, come un migliore controllo dei parametri operativi e l'eliminazione delle complicazioni legate alla gestione idrica, che sono comuni nei sistemi di trattamento a umido o a semisecco.

Altre soluzioni possibili potrebbero essere l'iniezione diretta nel condotto fumi senza reattore dedicato, che consiste nell'effettuare un'iniezione del sorbente (a base di calce o a base di sodio) all'interno del condotto fumi a valle dei preriscaldatori, dove la temperatura è di circa 150°C e si può distribuire il sorbente in maniera omogenea. I prodotti vengono estratti attraverso l'uso di filtri a maniche appositamente progettati, raggiungendo livelli di efficienza ancora maggiori rispetto all'iniezione diretta in caldaia. Poiché il processo avviene a basse temperature, i fattori chiave per garantire prestazioni elevate risultano essere alcune modifiche alle caratteristiche del materiale sorbente (come la variazione della sua superficie specifica o l'aggiunta di cloruri), insieme ad una gestione adeguata del tempo di contatto e dell'umidità relativa dei gas di scarico. Dato che la reazione richiede tempo per completarsi, potrebbe essere necessaria una camera di reazione dedicata, con conseguente aumento dei costi d'investimento. Un'altra soluzione potrebbe essere l'iniezione ibrida, che consiste in un approccio che combina l'iniezione diretta nella caldaia (assorbimento a secco ad alta temperatura) con l'iniezione post-trattamento a valle dello scambio termico (a bassa temperatura, utilizzando calce idrata o bicarbonato di sodio). L'obiettivo complessivo è quello di creare una fase iniziale che riduca il carico di inquinanti nei sistemi a bassa temperatura, operando una pre-neutralizzazione e riducendo i picchi di inquinanti. Inoltre, questo approccio consente una maggiore flessibilità e una minore quantità di sorbente necessario alle basse temperature.

In Figura 5 sono riportati i possibili punti d'iniezione e tecnologie di depurazione a secco degli inquinanti acidi, sia per quanto riguarda i trattamenti ad alta temperatura, che quelli a bassa temperatura.

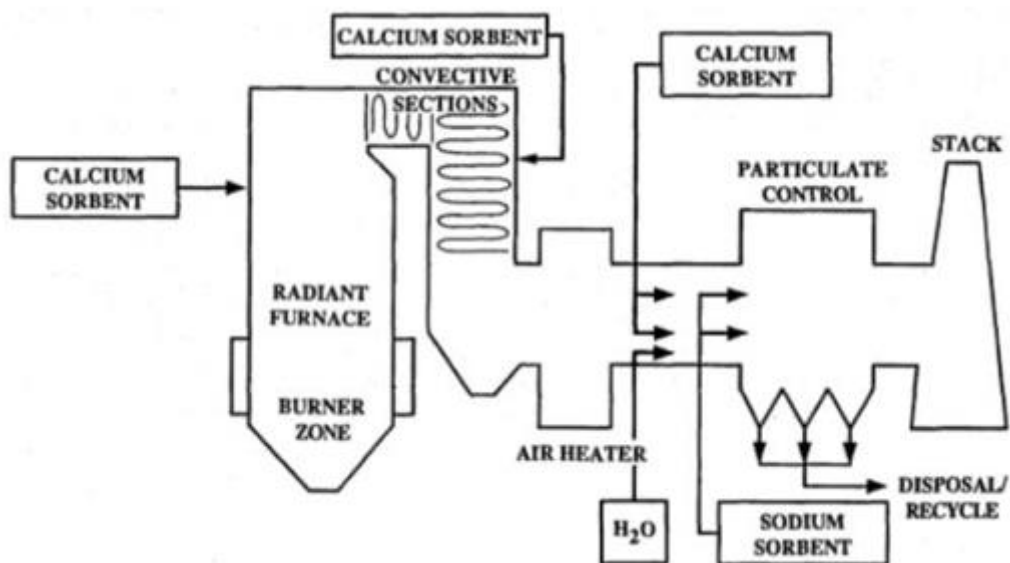


Figura 5. Punti d'iniezione e tecnologie di depurazione a secco (abbattimento ad alta e bassa temperatura) [4]

La Tabella 1 fornisce una sintesi dei principali vantaggi e svantaggi del dosaggio di reagenti a secco a bassa temperatura, oltre quanto detto in precedenza, andando ad includere anche aspetti gestionali ed impiantistici.

Tabella 1. Sintesi del confronto tra calce e bicarbonato di sodio a bassa temperatura [4]

	Vantaggi	Svantaggi
CALCE	Realizzazione impiantistica semplice	Gestione poco flessibile: operazione di iniezione calce delicata; regolazione difficile; basso margine di variazione della temperatura
	Basso costo di investimento	Alto eccesso stechiometrico (nell'ordine di 3)
	Assenza di effluenti liquidi	Bassa reattività per singolo passaggio: necessità di effettuare ricircoli
	Manodopera ridotta	In caso di regolamentazioni più severe, non offre margini di evoluzione
	Facilità di inertizzazione dei Prodotti Calcici Residui (P.C.R.)	Importante produzione di residui solidi da conferire in discarica (previa inertizzazione)
BICARBONATO DI SODIO	Realizzazione impiantistica e gestione dell'impianto semplici	Apprezzabile consumo massiccio del reattivo (anche se si utilizza un debole eccesso in confronto allo stechiometrico; $k=1,2$)
	Costi di investimento e gestione ridotti	Costo del reattivo elevato (anche se l'insieme delle voci del costo di gestione risulta ridotto)
	Manodopera ridotta	Aspirazione fossa RSU
	Assenza di effluenti liquidi	
	Possibilità di riciclare i prodotti sodici residui (PSR) nell'industria chimica (riduzione della quantità di rifiuti da conferire in discarica)	Residui PSR più solubili: in assenza di valorizzazione, la stabilizzazione diventa più difficile (se si usano leganti idraulici tradizionali)

Negli ultimi anni, come valida alternativa all'uso di bicarbonato di sodio, si è diffuso l'impiego di calce idrata "ad alta superficie specifica". Questa, rispetto alla calce idrata "standard" (superficie specifica di 14-18 m²/g; volume dei pori di 0,06-0,08 cm³/g), ha una superficie specifica superiore a 45 m²/g e un volume dei

pore superiore a 0,12 cm³/g. L'utilizzo di queste varianti fisicamente migliorate di calce idrata consente di ottenere efficienze simili a quelle del bicarbonato di sodio anche a temperature di esercizio equivalenti [4].

2. HCl

2.1. Produzione

L'acido cloridrico è un tipo di acido la cui formula chimica è HCl.

Fu scoperto nel IX secolo attraverso la miscelazione di salgemma (NaCl) e vetriolo verde (H₂SO₄) in una soluzione acquosa [7]. Durante il periodo della rivoluzione industriale, la richiesta di sostanze alcaline e carbonato di sodio crebbe significativamente. Il carbonato di sodio veniva ottenuto mediante il processo Leblanc, che implicava anche la produzione di acido cloridrico. A causa della crescente domanda di acido cloridrico, i produttori iniziarono a considerare il recupero di questa sostanza per prevenirne la dispersione in atmosfera.

L'impiego dell'acido cloridrico divenne particolarmente rilevante quando iniziarono le attività di trattamento di sostanze organiche per la produzione di composti sintetici come il cloruro di vinile e il cloruro di polivinile, oltre alla produzione di gelatine e al trattamento del cuoio.

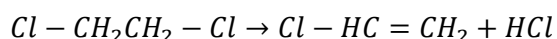
Nel XX secolo, il processo Leblanc per la produzione di carbonato di sodio fu sostituito dal processo Solvay per ragioni economiche, il che comportò la cessazione della generazione di acido cloridrico come sottoprodotto. Di conseguenza, la produzione di acido cloridrico diminuì notevolmente, costringendo gli industriali a investire nella sua produzione per soddisfare le esigenze dell'industria.

Attualmente si stima una produzione annuale di circa 20 milioni di tonnellate di acido cloridrico [8]. A seconda della disponibilità dei reagenti, delle esigenze relative ai sottoprodotti e della purezza desiderata di HCl, esistono vari processi di produzione, tra cui il recupero dall'industria organica, la reazione di spostamento di NaCl con acido solforico, il processo Hargreaves e la sintesi diretta dagli elementi.

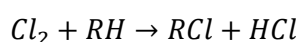
2.1.1. Recupero da processi di sintesi organica

Il recupero da processi di sintesi organica è diventato un metodo ampiamente diffuso, soprattutto con lo sviluppo dell'industria chimica organica che fa uso del cloro nella sintesi di polimeri, i quali spesso generano acido cloridrico come sottoprodotto. Questa modalità di produzione costituisce la principale fonte di acido cloridrico (90% di HCl) disponibile sul mercato. L'acido cloridrico deriva principalmente dal trattamento di composti organici contenenti cloro e fluoro, come teflon e freon.

Durante la reazione, l'atomo di idrogeno presente nel composto organico viene sostituito da un atomo di cloro di una molecola, che poi si combina con un altro atomo di cloro per formare l'acido cloridrico. Ad esempio, per produrre cloruro di vinile, si sottopone l'1,2-dicloroetano a un processo di pirolisi, e come risultato di questa reazione si genera anche l'acido cloridrico.

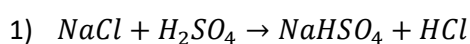


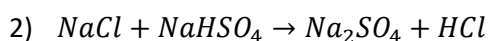
Un altro esempio è la clorurazione di alcani [9]:



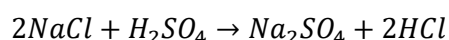
2.1.2. Reazione di spostamento di NaCl con acido solforico

La reazione di spostamento di NaCl con acido solforico faceva originariamente parte del processo di Leblanc per la produzione di solfato di sodio. Questa reazione comprende due fasi distinte: la prima si svolge a temperatura compresa tra 150 e 250°C, mentre la seconda avviene a temperature più elevate, tra 500 e 600°C [10]:





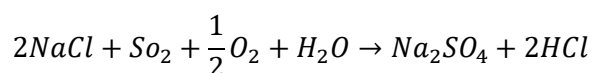
La reazione globale risultante è la seguente:



Entrambe le reazioni sono spostate verso destra poiché l'acido cloridrico prodotto viene rimosso. I due stadi a diverse temperature sono necessari poiché inizialmente la forza dell'acido utilizzato è simile a quella dell'acido cloridrico, quindi una temperatura relativamente bassa è sufficiente. Successivamente, è necessario aumentare la temperatura a causa della minore forza dell'idrogeno solfato di sodio rispetto all'acido solforico e all'acido cloridrico. Questo passaggio consente di ottenere un elevato grado di sicurezza. Va notato, però, che questo processo non è applicabile su larga scala in ambito industriale a causa della sua insostenibilità economica. Ciò è dovuto al fatto che l'acido solforico è significativamente più costoso dell'acido cloridrico.

2.1.3. Processo Hargreaves

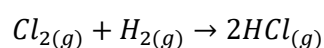
Il processo Hargreaves è simile al processo descritto precedentemente. In questo caso vengono fatti reagire il cloruro di sodio e il diossido di zolfo, aria e acqua, come si può vedere dalla seguente reazione:



La convenienza di questo metodo sta nella disponibilità di NaCl e nella richiesta di solfato di sodio, impiegato nella produzione di carta e vetro.

2.1.4. Sintesi diretta

La sintesi diretta rappresenta un processo chimico in cui il cloro (Cl_2) e l'idrogeno (H_2), entrambi allo stato gassoso, reagiscono direttamente tra loro. Questo metodo è ampiamente preferito in quanto consente di ottenere un elevato grado di purezza [10], ma, essendo una reazione estremamente esotermica che può persino diventare esplosiva, risulta necessaria la presenza di efficienti sistemi di assorbimento del calore all'interno dell'impianto di produzione. Inoltre, i reagenti utilizzati sono noti per avere costi elevati. Per ottenere questi reagenti, è possibile sottoporre una soluzione salina (NaCl) all'elettrolisi, ottenendo così sia idrossido di sodio diluito che idrogeno. Successivamente, si fanno reagire il cloro e l'idrogeno così ottenuti per formare l'acido cloridrico (HCl) allo stato gassoso, secondo l'equazione chimica:



Va notato che l'acido cloridrico formato non può essere commercializzato in forma gassosa, viene quindi disciolto in acqua distillata per ottenere una soluzione acquosa di HCl. La concentrazione della soluzione può essere regolata in base alle esigenze attraverso la diluizione [5].

2.2. Proprietà e impieghi

L'acido cloridrico è classificato come un acido minerale molto forte, poiché, quando viene disciolto in soluzione acquosa, si dissocia completamente e ogni sua molecola libera uno ione di idrogeno.

A temperatura ambiente l'acido cloridrico si presenta come un gas incolore, ma con odore e azione irritante.

Viene utilizzato in vari processi industriali, ma trattato con estrema precauzione in quanto risulta essere altamente corrosivo quando si trova in soluzione acquosa. Poiché è in grado di attaccare la maggior parte dei metalli industriali, è necessario che questi siano protetti da un rivestimento non metallico appropriato. I metalli che potrebbero essere impiegati a contatto con l'acido cloridrico sono il tantalio e il nichel.

Alcuni parametri fisici relativi all'acido cloridrico sono:

- la densità ρ ;
- la tensione superficiale γ ;
- la viscosità dinamica η ;
- il calore specifico C_p ;
- la conducibilità termica λ .

Nel caso di HCl allo stato liquido, tali parametri sono legati alla temperatura ed in particolare il loro andamento è riportato nelle figure sottostanti.

In Figura 6 si può osservare l'andamento della densità ρ in funzione della temperatura (T).

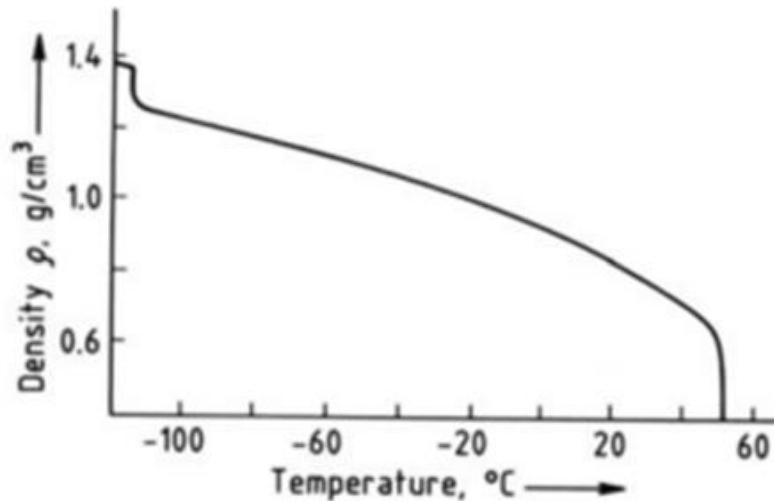


Figura 6. Densità HCl allo stato liquido in funzione di T [9]

L'andamento della tensione superficiale γ e viscosità dinamica η è riportato in Figura 7.

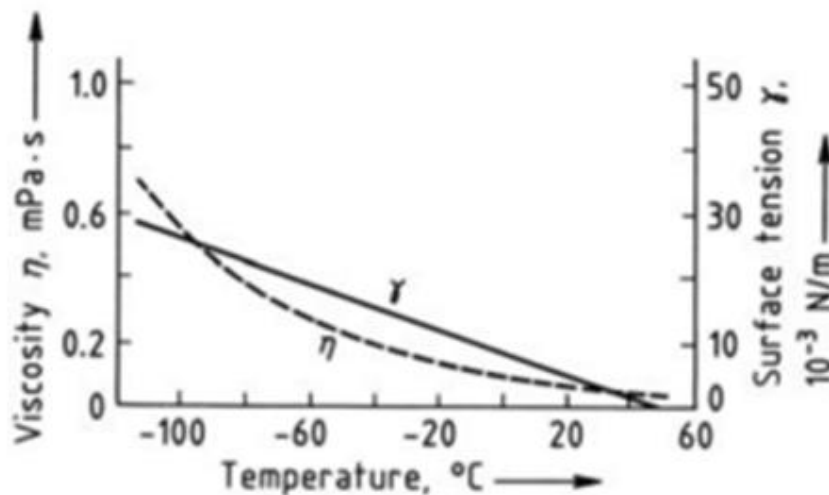


Figura 7. Tensione superficiale e viscosità dinamica dell'HCl allo stato liquido in funzione di T [9]

Figura 8 dà un'idea dell'andamento del calore specifico C_p in funzione della temperatura.

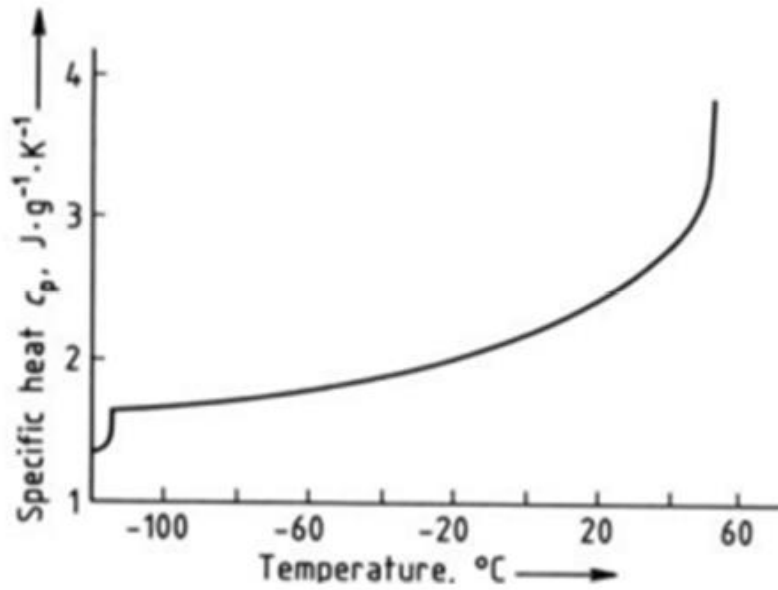


Figura 8. Calore specifico dell'HCl allo stato liquido in funzione di T [9]

Mentre in Figura 9 è descritto l'andamento della conducibilità termica λ .

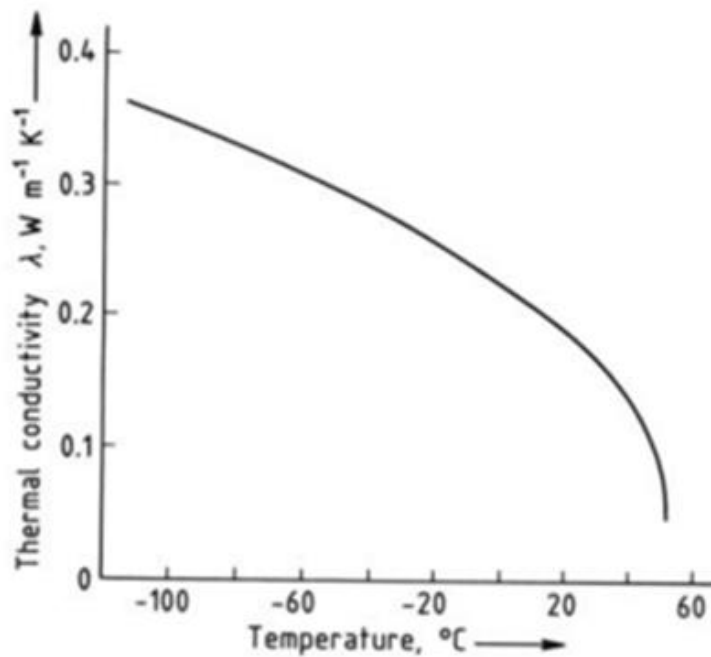


Figura 9. Conducibilità termica dell'HCl allo stato liquido in funzione di T [9]

Fino a 1500°C l'acido cloridrico mantiene la sua stabilità termica, quindi per provocarne una significativa dissociazione è necessario superare questa temperatura.

Mentre l'acido cloridrico in forma secca risulta essere poco reattivo, se non in presenza di catalizzatori, l'acido cloridrico disciolto in un solvente polare diventa un forte acido e reagente.

Nel sistema H₂O-HCl a basse temperature si formano quattro fasi solide:

- 1) HCl · H₂O (15,4°C - melting point (mp));
- 2) HCl · 2H₂O (18°C - mp);
- 3) HCl · 3H₂O (25°C - mp);

4) $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70°C - mp).

Le proprietà che diventano predominanti a temperature più elevate sono la solubilità del gas acido in acqua e la pressione parziale del cloruro di idrogeno e dell'acqua sopra l'acido cloridrico, al variare delle concentrazioni e delle temperature. In Figura 10 è riportato il diagramma che rappresenta tali relazioni ed è importante per comprendere le condizioni di assorbimento e desorbimento dell'acido cloridrico [9].

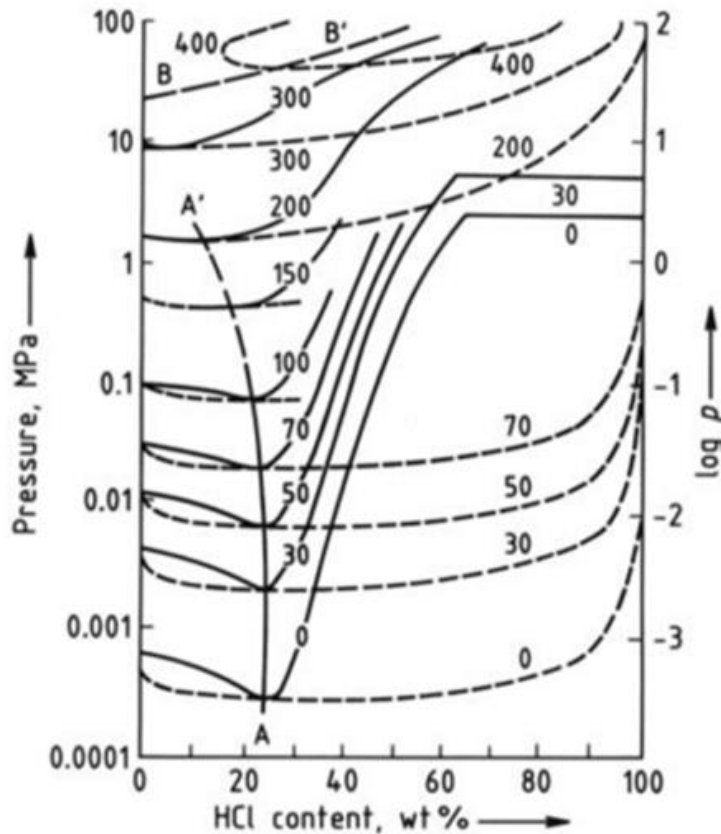


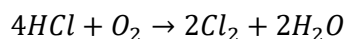
Figura 10. Diagramma del sistema $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ (gas-liquido); la curva A-A' collega i punti azeotropici, mentre la curva B-B' rappresenta la curva di segregazione sotto il punto critico dell'acqua B (374°C , 21.43 MPa) [9]

All'interno del sistema si nota la presenza di un punto di minima pressione di vapore, il quale si sposta per concentrazioni inferiori e con l'aumento della pressione e della temperatura. Nell'azeotropo, con punto di ebollizione (bp) di 108.6°C , si trova una miscela contenente il 20.4% di acido cloridrico. A concentrazioni più basse, il vapore ha una quantità maggiore di acqua rispetto alla fase liquida con cui è in equilibrio, pertanto, al di sotto del punto zeotropico, non è possibile isolare l'acido cloridrico mediante distillazione; d'altra parte, a concentrazioni più elevate, questa operazione è fattibile. In fase gassosa, l'acido cloridrico è in equilibrio con una percentuale in peso superiore al 35%. È essenziale mantenere il contenuto di umidità basso per evitare la condensazione dell'acido cloridrico in fase acquosa, poiché questa può causare corrosione sui metalli [9].

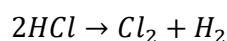
Per quanto riguarda il suo utilizzo, l'acido cloridrico trova ampio impiego in vari processi industriali e la sua qualità può variare in base all'applicazione specifica. Viene utilizzato, ad esempio, nel trattamento di minerali di fosfati grezzi, nei processi all'interno dell'industria organica come reagente o sottoprodotto, nel decapaggio e nel trattamento delle superfici metalliche. Inoltre, ha un ruolo significativo nell'analisi chimica, consentendo il rilevamento di ioni di argento, piombo e mercurio nelle analisi qualitative, ed è il titolante più comunemente utilizzato per le misure di alcalinità.

A partire dall'acido cloridrico è possibile ottenere diversi composti organici, come il cloro, il diossido di cloro e vari Sali.

In passato, il cloro veniva prodotto attraverso un processo di ossidazione sotto pressione dell'acido cloridrico, utilizzando catalizzatori a base di azoto, secondo la seguente reazione:



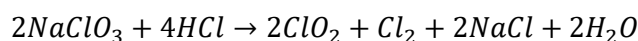
Attualmente questo processo è utilizzato raramente su scala industriale, preferendo, invece, l'elettrolisi dell'acido cloridrico:



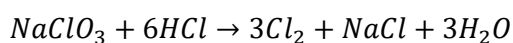
Questo processo sfrutta una differenza di potenziale di 2V e coinvolge una cella elettrolitica con membrana in cloruro di polivinile ed elettrodi in grafite.

L'acido cloridrico utilizzato in questo processo spesso proviene da recuperi dalle attività delle industrie di composti organici, in cui viene assorbito in modo adiabatico in soluzioni diluite, sfruttando il calore generato per eliminare composti organici volatili presenti.

Il diossido di cloro (ClO₂) viene prodotto dalla reazione tra il clorato di sodio (NaClO₃) e l'acido cloridrico (HCl), come indicato dalla seguente reazione:

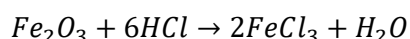


È possibile, però, che si verifichi una reazione parassita che coinvolge il clorato di sodio e l'acido cloridrico, come segue:



La presenza di questa reazione parassita può compromettere notevolmente la resa complessiva del processo. Per minimizzare l'effetto, è spesso necessario diluire la soluzione. Gli impianti industriali di produzione di diossido di cloro generalmente raggiungono rese dell'ordine del 90% [11].

Inoltre, molti Sali inorganici possono essere prodotti a partire dall'acido cloridrico attraverso reazioni acido-base. Queste reazioni permettono di ottenere diversi cloruri, come il cloruro di ferro e il cloruro di alluminio, che trovano impiego nella depurazione delle acque e in altre applicazioni industriali.



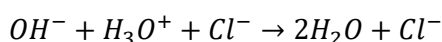
Il cloruro di ferro e il cloruro di alluminio hanno una vasta gamma di applicazioni, tra cui l'utilizzo come agenti coagulanti per il trattamento dell'acqua potabile e nell'industria cartaria. Questi composti sono fondamentali per la rimozione delle impurità presenti nell'acqua [5].

Per quanto riguarda la produzione di composti organici, l'acido cloridrico è un materiale di base in diverse sintesi chimiche. Ad esempio, viene utilizzato per la produzione di cloruro di vinile, che è un componente chiave nella sintesi del PVC (cloruro di polivinile). Molte aziende producono internamente l'acido cloridrico per scopi specifici, eliminando la necessità di acquistarlo esternamente. Altri composti organici che richiedono l'uso di acido cloridrico includono il bisfenolo A, utilizzato nella sintesi dei policarbonati, il carbone attivo e l'acido ascorbico, così come vari prodotti farmaceutici [5].

L'acido cloridrico svolge anche un ruolo importante nella rigenerazione degli scambiatori di ioni. Ha dimostrato una notevole efficienza nella rigenerazione di resine a scambio ionico, in particolare nella rimozione di cationi come il sodio (Na⁺) o il calcio (Ca²⁺) dalle soluzioni d'acqua per produrre acqua demineralizzata. Le resine scambiatrici di ioni e l'acqua demineralizzata sono utilizzate in una vasta gamma

di processi nell'industria chimica, nella potabilizzazione dell'acqua e nell'industria agroalimentare, contribuendo significativamente alla purificazione e al trattamento delle soluzioni acquose [5].

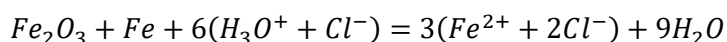
Per regolare l'acidità e quindi il pH delle soluzioni acquose viene generalmente usato l'acido cloridrico [5].



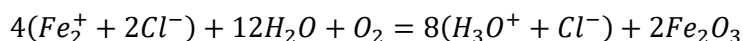
Nei settori industriali che richiedono un elevato grado di purezza, come l'industria farmaceutica e agroalimentare, il controllo del pH dell'acqua è un passaggio critico e viene effettuato utilizzando acido cloridrico di altissima qualità, generalmente ottenuto tramite sintesi diretta. Questa elevata purezza è essenziale per garantire che i prodotti finali siano privi di contaminanti indesiderati.

In altri ambiti industriali, come nel trattamento delle acque reflue o nella gestione delle piscine, dove il grado di purezza richiesto è inferiore, si può impiegare acido cloridrico di qualità leggermente inferiore.

Nel decapaggio dell'acciaio, che è una fase fondamentale nel trattamento delle superfici metalliche, in particolare per l'acciaio, l'obiettivo è rimuovere la pellicola di ossido prima di procedere con le fasi successive, come l'estrusione o la galvanizzazione. In questa operazione spesso si utilizza acido cloridrico di media qualità con una concentrazione di soluzione di circa il 18%. Questa concentrazione è sufficiente per svolgere efficacemente il decapaggio senza necessità di una purezza esterna, rendendolo il reagente preferito per questo tipo di operazione industriale.



L'industria metallurgica ha sviluppato processi di rigenerazione dell'acido cloridrico per consentire il suo riutilizzo nello stesso processo di decapaggio. Uno dei processi più noti per la rigenerazione dell'acido cloridrico è il processo "Dependeg". Questo processo è stato sviluppato per ridurre i costi e l'impatto ambientale associato all'uso di acido cloridrico nell'industria metallurgica. Il processo Dependeg prevede tipicamente una serie di passaggi che includono la separazione degli ioni metallici dai cloruri presenti nell'acido cloridrico esausto.



In questo modo, l'acido cloridrico può essere rigenerato e utilizzato nuovamente nel processo di decapaggio, riducendo la necessità di acquistare nuovo acido e minimizzando i rifiuti e gli effetti ambientali negativi. Inoltre, l'ossido ferrico risulta essere un sottoprodotto di elevata qualità per i processi che coinvolgono l'altoforno [5].

Per ciò che riguarda il settore delle pulizie, l'acido cloridrico viene utilizzato per la pulizia dei cantieri dopo la messa in posa delle pavimentazioni resistenti agli acidi con il fine di eliminare tracce di cemento e stucco; oppure per rimuovere residui calcarei nei servizi igienici. Viene spesso utilizzato anche per la pulizia di pietre [5].

2.3. Effetti locali e globali, salute e sicurezza

La combustione del carbone e l'incenerimento dei rifiuti rappresentano le principali fonti di emissioni di HCl e di cloro (Cl₂). Il cloro è un elemento chimico appartenente al gruppo degli alogeni, con numero atomico 17. Si distingue per la sua elevata affinità elettronica ed elevata elettronegatività, classificandosi al terzo posto nella scala di Pauling, dopo l'ossigeno e il fluoro. La presenza di cloro negli ecosistemi idrici è dovuta alla sua elevata solubilità, con gli oceani che costituiscono il più grande serbatoio di cloro sulla Terra. Nella crosta terrestre, il cloro si trova prevalentemente nelle rocce sedimentarie di origine evaporitica, contribuendo anche alla desertificazione dei suoli in zone aride [14].

Nella troposfera, l'HCl può essere ossidato dai radicali OH, generando radicali Cl, mentre il Cl₂, sensibile alla luce ultravioletta, può rilasciare radicali Cl attraverso fotolisi. In presenza di vapore acqueo, le particelle di

cloro favoriscono la formazione di particolato di Cl^- , che reagiscono con ossidi di azoto. Inoltre, si possono verificare reazioni tra NO_2 e Cl^- , che portano alla formazione di cloruro di nitrosile (ClNO), mentre rilasciano direttamente radicali Cl [12]. L'atomo di cloro è un radicale altamente reattivo che svolge un ruolo chiave nella troposfera, simile al radicale idrossile OH , nelle reazioni di ossidazione. Inoltre, il radicale Cl^- è in grado di decomporre i composti organici volatili (COV), contribuendo alla formazione di ozono superficiale.

Le specie gassose e particellari di cloro presenti nella troposfera possono alterare la qualità dell'aria e le caratteristiche chimiche dell'atmosfera [12]. Ad esempio, l'acido cloridrico (HCl) e il cloruro particolato (pCl) influenzano l'assorbimento di acqua da parte degli aerosol, agevolando la formazione di nebbia e foschia attraverso i processi di partizione gas-particelle. Il cloruro particolato reagisce con il pentossido di azoto (N_2O_5) per formare il diossido tetranitrogeno ClNO_2 . La fotolisi del ClNO_2 rilascia radicali cloro Cl^- , che ossidano i VOC, influenzando la formazione di ozono e di aerosol organico secondario (SOA). Il ciclo degli alogeni e dei loro serbatoi può agire come catalizzatore nei processi di riduzione del biossido di azoto ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) in acido nitrico (HNO_3), influenzando notevolmente la capacità di ossidazione della troposfera.

A livello globale, la principale fonte di cloro gassoso è costituita dai cloruri derivati dall'aerosol di sale marino (SSA). Le specie di Cl di origine marina tendono a depositarsi rapidamente, senza accumularsi significativamente nelle aree continentali. Tuttavia, sono stati osservati alti livelli di cloro particolato e di Cl^- in regioni continentali del Nord America, in Cina, nella pianura Indo-Gangetica e nelle carote di ghiaccio della Groenlandia, evidenziando un eccesso di Cl^- nelle aree continentali causato dalle emissioni di cloro di origine antropica [12].

Nel 2014, le stime delle emissioni di HCl e pCl sono state di 2354 Gg Cl /anno, portando a un'importante emissione totale di cloro pari a 4675 Gg Cl /anno. In Figura 11 si può osservare come Cina, India e Stati Uniti siano i maggiori produttori di HCl , mentre una maggiore produzione di pCl è data da India, Cina e Russia. Inoltre, sempre in Figura 11, è possibile notare che, nonostante le quantità di HCl e pCl emesse siano comparabili, le loro fonti sono diverse. L' HCl deriva principalmente dalla combustione a cielo aperto di rifiuti (38%), dalla combustione a cielo aperto di biomassa (19%) e dai settori energetici (19%) e residenziali (13%); le emissioni di pCl , invece, derivano dalla combustione di biomassa a cielo aperto (44%) e dai settori residenziali (29%) e agricolo (16%).

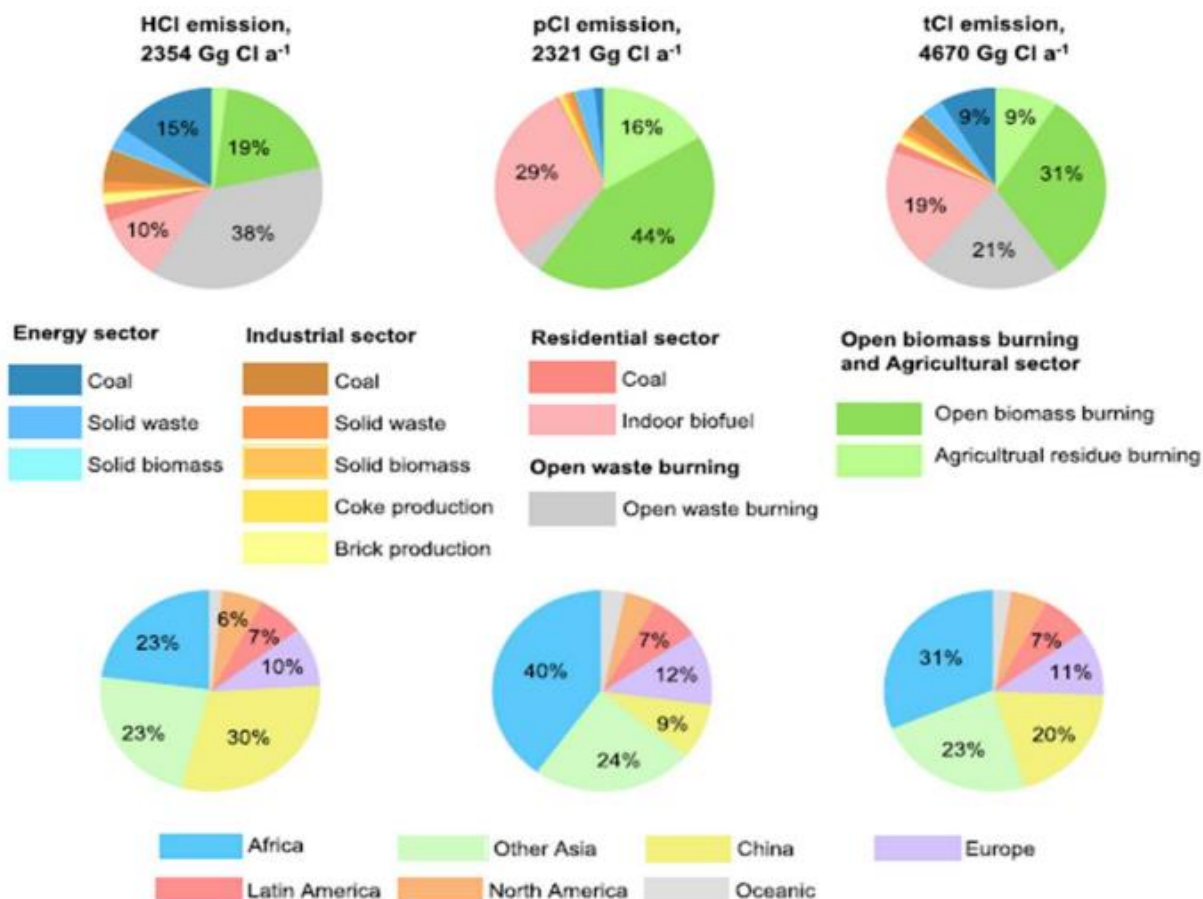


Figura 11. Distribuzione delle emissioni di HCl, pCl e tCl per sorgente (sopra) e per regione (sotto) nel 2014 [12]

Come accennato già precedentemente, l'acido cloridrico è un composto chimico estremamente corrosivo e pericoloso che richiede un'attenta gestione e delle precise precauzioni durante le operazioni. Proprio a causa della sua alta corrosività, è considerato un inquinante atmosferico nocivo per la salute umana in quanto può danneggiare gli organi e le vie respiratorie [12]. Gli effetti principali, infatti, includono bruciore alle vie respiratorie e agli occhi in caso di esposizione breve, mentre un'esposizione prolungata può provocare tosse, insufficienza respiratoria, irritazione bronchiale, erosione dentale ed eruzioni cutanee [13]. Per questo motivo è molto importante evitare un qualsiasi contatto diretto con questo composto.

Inoltre, è fondamentale che il personale coinvolto nel suo impiego riceva una formazione approfondita sulla manipolazione sicura e che comprenda anche tutte le procedure di sicurezza in caso di emergenza. Tutti gli utenti devono leggere e comprendere la Scheda di Sicurezza (SDS), fornita dal produttore, che offre una guida dettagliata sulla sicurezza, i rischi associati e le procedure di gestione sicura.

Per minimizzare i rischi, si raccomanda che tutti i dipendenti indossino dispositivi di protezione adeguati, come indumenti impermeabili agli acidi (camici o tute protettive), guanti resistenti agli acidi, stivali, occhiali antigraffio e altre protezioni necessarie per evitare il contatto tra l'acido e la pelle.

I materiali che possono offrire una protezione adeguata sono il nitrile, il neoprene, il cloruro di polivinile (PVC), la gomma butilica, il Responder®, il Trelchem® e il Tychem®.

Nel caso in cui ci siano rischi di spruzzi liquidi, è fondamentale utilizzare schermi facciali in aggiunta agli occhiali per incrementare la protezione, poiché questi ultimi non possono sostituire tali dispositivi di sicurezza.

Per quanto riguarda la percezione dell'odore, concentrazioni a partire da 0,3 ppm possono essere avvertite, mentre concentrazioni superiori a 5 ppm possono causare disagio [15]. Per questo motivo, l'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) ha stabilito un limite massimo di 5 ppm per l'esposizione a HCl per dipendenti, mentre il limite di esposizione professionale TLV® è fissato a 2 ppm [15].

2.4. Tecnologie di abbattimento HCl

Nel paragrafo "sistemi di abbattimento gas acidi" si è parlato, in maniera generica, delle tre tipologie di sistemi (ad umido, semisecco e secco) che possono essere impiegate nell'abbattimento dei vari gas acidi. Nel caso specifico dell'HCl, le principali tecniche impiegate per ridurre le emissioni provenienti dai grandi impianti di combustione sono descritte all'interno delle Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (2017) e riportate di seguito:

- 1) **Tecniche di Iniezione di sorbente in caldaia:**
questo approccio coinvolge l'introduzione di un sorbente secco nella camera di combustione o l'aggiunta di assorbenti a base di calcio o magnesio nel letto di una caldaia a letto fluido. Le particelle del sorbente reagiscono con l'acido gassoso presente negli effluenti della caldaia. Spesso questa tecnica è combinata con un sistema di controllo delle emissioni di particolato;
- 2) **Depuratore a secco a letto fluido circolante (CFB):**
gli effluenti gassosi provenienti dal preriscaldatore dell'aria nella caldaia entrano nella parte inferiore del depuratore e risalgono verticalmente attraverso una sezione venturi, dove vengono iniettati separatamente un assorbente solido e acqua. Anche in questo caso, questa soluzione è solitamente associata a una tecnica di abbattimento delle particelle in sospensione;
- 3) **Iniezione in linea di sorbente (DSI):**
questa tecnica coinvolge la dispersione di un sorbente secco in polvere nel flusso di gas di scarico. L'assorbente reagisce con i gas acidi per formare un solido, che viene successivamente rimosso attraverso sistemi di controllo delle emissioni di particolato, come filtri a maniche o i precipitatori elettrostatici. Di solito, si preferisce l'utilizzo dei filtri a maniche;
- 4) **Atomizzatore, assorbitore a secco (SDA):**
una sospensione o soluzione di reagente alcalino viene introdotta e dispersa nel flusso degli effluenti gassosi. Il materiale a contatto con il contaminante gassoso reagisce per formare un solido che viene successivamente rimosso a valle attraverso un sistema di controllo delle emissioni di particolato, come filtri a maniche o precipitatori elettrostatici.
- 5) **Abbattimento a umido:**
questa tecnica sfrutta un liquido come l'acqua o una soluzione acquosa in grado di assorbire i composti acidi presenti negli effluenti gassosi.

Le prime quattro metodologie rientrano nei sistemi di depurazione a secco, noti anche come "Dry Scrubber".

2.4.1. Dry Scrubbers

I sistemi Dry Scrubber, a differenza di quelli Wet, non fanno uso di un assorbitore in fase liquida e, in generale, non generano acque reflue che richiedono gestione. Si compongono prevalentemente di due elementi: un dispositivo di iniezione di materiale assorbente nel flusso di gas e un dispositivo di controllo delle particelle per rimuovere i prodotti delle reazioni. Inoltre, possono essere suddivisi in due categorie principali: i sistemi di iniezione in linea di sorbente (Dry Sorbent Injectors) (DSI) e i sistemi con atomizzatore e assorbitore a secco (Spray Dryer Absorbers) (SDA), noti anche come semidry scrubbers o spray dryers.

Nei sistemi DSI, l'iniezione di sorbente a secco implica l'introduzione di materiali alcalini come la calce idrata, soda o bicarbonato di sodio nel flusso gassoso in modo che reagiscano con i gas acidi. Il sorbente può essere iniettato in vari punti della linea di trattamento dei fumi: nella camera di combustione, nel

condotto a monte del dispositivo di controllo o, se presente, nella camera di reazione aperta. Una volta che i gas acidi reagiscono con il sorbente, i solidi salini formati dalla reazione vengono rimossi dal dispositivo di controllo delle particelle. Questi sistemi tendono a raggiungere efficienze limitate, anche se è possibile aumentare l'efficienza aumentando l'umidità dei gas di scarico, ad esempio attraverso il loro raffreddamento. In genere vengono utilizzati in inceneritori di rifiuti medici e urbani.

Mentre per quanto riguarda i sistemi SDA, i gas di scarico vengono condotti in una torre di assorbimento, chiamata essiccatore, in cui entrano in contatto con un impasto alcalino finemente atomizzato. I gas acidi vengono assorbiti dalla miscela e reagiscono formando solidi salini che vengono successivamente rimossi dal dispositivo di controllo delle particelle. 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 possono raggiungere elevate efficienze, anche oltre l'80%, e sono presenti in caldaie industriali e di servizio, nonché negli inceneritori di rifiuti urbani.

In sintesi, il sistema di Dry Scrubbing comprende principalmente due processi chimici successivi. Il primo consiste nel mettere il gas in uscita dalla camera di combustione o dall'inceneritore in contatto con un flusso di alcali, solitamente idrossido di calcio. Il secondo processo prevede la cattura dei prodotti formati a seguito delle reazioni di assorbimento tra il contaminante e il sorbente, attraverso un dispositivo ad alta efficienza di rimozione delle particelle, come ad esempio 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 categorie:

(1) Spray Dryer Absorption (SDA):

- Sistemi con atomizzatore rotativo;
- Sistemi con ugelli di atomizzazione assistiti da aria compressa

(2) Dry Injection Absorption (DSI):

- Senza ricircolo;
- Con ricircolo.

Nei dispositivi Spray Dryer (SD), come si può vedere in Figura 12, il flusso di gas in ingresso (A) viene suddiviso in due parti, B e C. La prima parte (B) entra nella parte superiore dello Spray Dryer e procede verso il basso, mentre la seconda parte (C) entra nella sezione di atomizzazione. Alcuni modelli di questi sistemi non suddividono il flusso in ingresso, ma lo immettono interamente nella parte superiore. In questo tipo di scrubber, il reagente alcalino è preparato come un impasto con una concentrazione tra il 5% e il 20% in peso. L'impasto viene atomizzato in un ampio serbatoio in cui il tempo di residenza del gas è di circa 6 o 20 secondi. Esistono principalmente due tipi di atomizzatori: l'atomizzatore rotativo (Rotary atomizer systems) e l'atomizzazione assistita da aria compressa tramite ugelli (Compressed air-assisted atomizing systems).

L'atomizzatore rotativo funziona a velocità comprese tra 10000 e 17000 giri al minuto. Un sottile strato di impasto viene alimentato nella parte superiore del disco rotante dell'atomizzatore per ottenere particelle con una dimensione di circa 100 μm . il getto generato è naturalmente ampio grazie alla geometria del disco, richiedendo un serbatoio di atomizzazione di dimensioni adeguate. Solitamente, è presente un serbatoio di riserva nell'impianto in caso di guasti o manutenzioni.

Gli ugelli di atomizzazione assistiti da aria compressa del secondo tipo operano a pressioni comprese tra 60/90 psi (4,14/6,20 bar) e richiedono una pressione superiore a 40 psi (2,76 bar) per l'impasto. In questo caso, vengono utilizzati più ugelli per ciascun atomizzatore, e i serbatoi sono più stretti e allungati per adattarsi alla geometria del getto degli ugelli. Gli atomizzatori di questo tipo possono gestire una vasta gamma di portate, ma non sono in grado di regolare il flusso di assorbitore come gli atomizzatori rotativi.

Il materiale alcalino comunemente utilizzato nei sistemi di assorbimento con atomizzatori è la calce. Questo materiale deve essere accuratamente macinato per preparare un impasto reattivo con la giusta granulometria e acqua di macinazione priva di contaminazioni.

In alcune configurazioni, è possibile applicare un sistema di ricircolo dei solidi catturati tramite un dispositivo di controllo delle particelle. Questa soluzione permette di massimizzare l'utilizzo del materiale alcalino e ridurre i costi operativi.

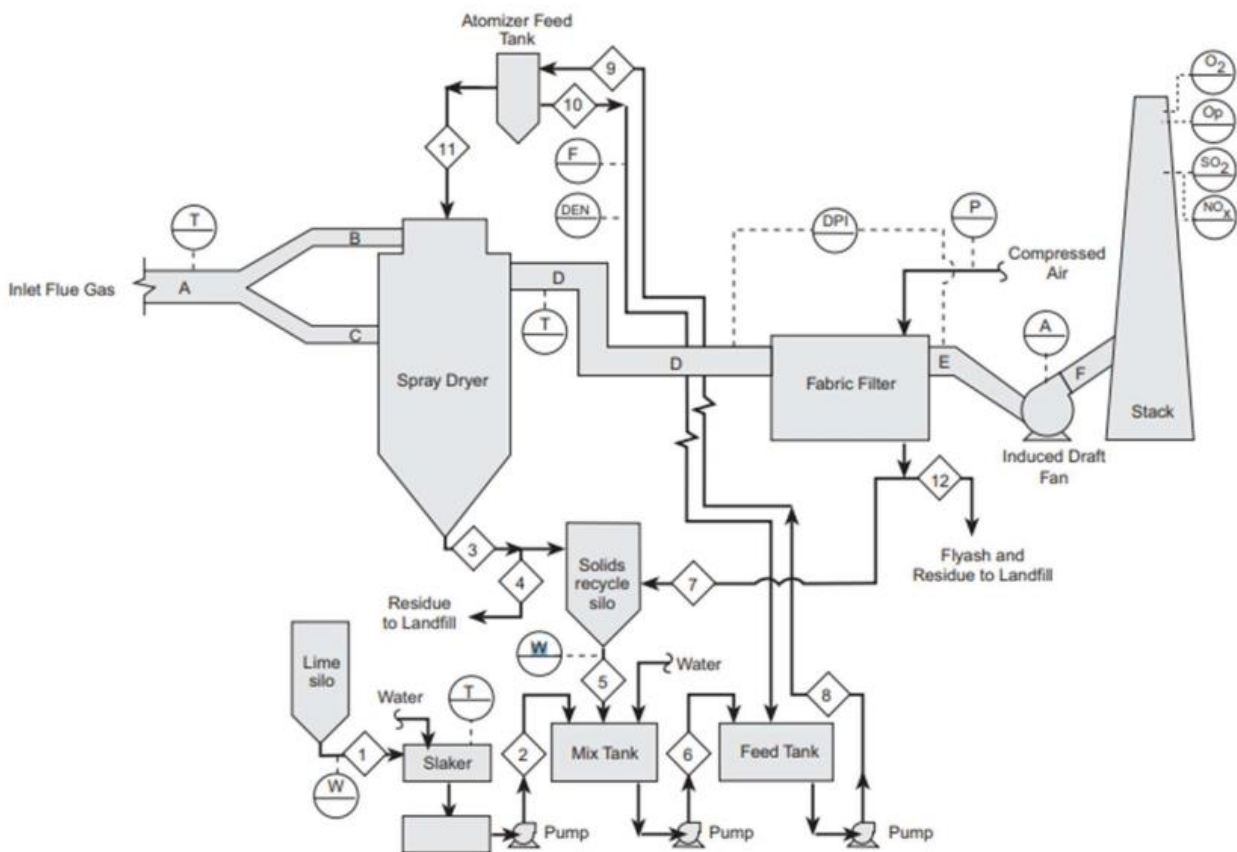


Figura 12. Diagramma semplificato di un dispositivo Spray Dryer [16]

I sistemi Dry Injection, invece, rappresentano una variante di Dry Scrubber che sfrutta l'idrossido di calcio fine per assorbire i gas acidi. Il reagente utilizzato ha dimensioni tali da poter passare attraverso un filtro di $44 \mu\text{m}$ con un'efficienza del 90% ed è simile in consistenza alla polvere di talco. La dimensione delle particelle alcaline influisce notevolmente sull'efficienza di rimozione, poiché dipende dalla superficie disponibile per il contatto chimico. Nei sistemi Dry Injection, il tasso di alimentazione di idrossido di calcio è di 3-4 volte la quantità stechiometrica necessaria. Questo rappresenta uno dei principali svantaggi rispetto ai sistemi di tipo Spray Dryer. Un vantaggio dell'utilizzare questo approccio, invece, è dato dalla sua economicità.

In Figura 13 è rappresentato il diagramma semplificato del sistema Dry Injection, che include un sistema di alimentazione di idrossido di calcio, uno scambiatore di calore da gas a gas, un reattore per il ricircolo dei solidi e un filtro in tessuto.

L'idrossido di calcio viene dosato volumetricamente da un serbatoio di stoccaggio a una soffiante, che fluidifica le particelle alcaline e le conduce all'ugello di distribuzione nel condotto di ingresso del sistema. Lo scambiatore di calore gas-gas è progettato per ridurre la temperatura del gas in uscita da $200/260^\circ\text{C}$ a 120°C , un raffreddamento necessario per ottenere l'assorbimento richiesto dei gas acidi.

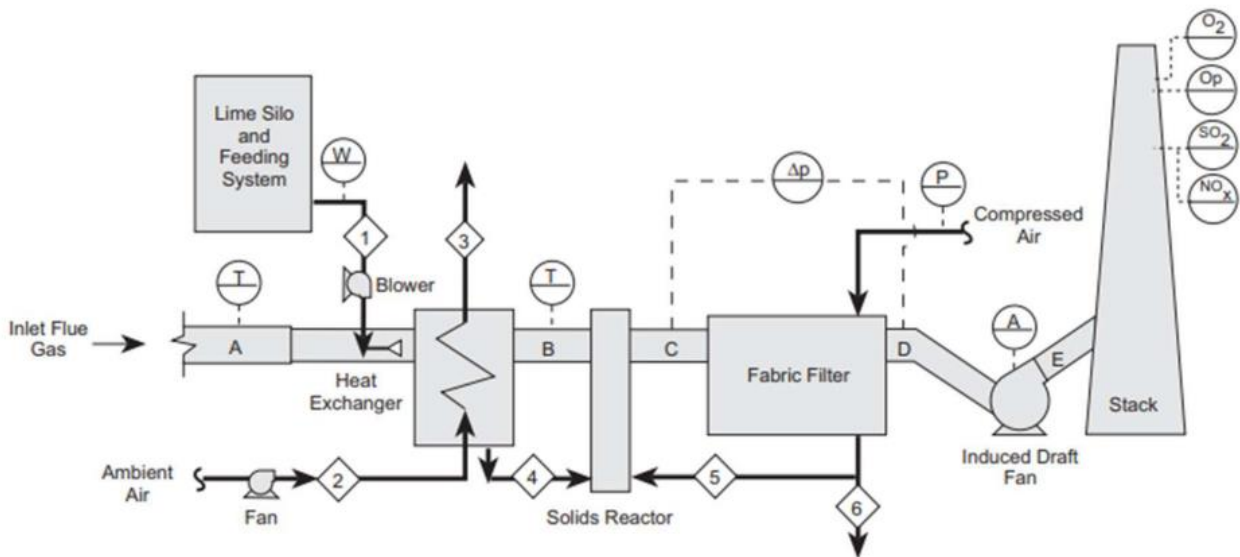


Figura 13. Diagramma semplificato di un dispositivo Dry Injection [16]

I due sistemi (SDA e DSI) possono anche essere combinati tra loro come mostrato in Figura 14. In questo caso si ottiene una struttura molto simile a quella del SDA, con l'aggiunta di un ugello per una dry injection di solidi a valle del serbatoio spray dryer.

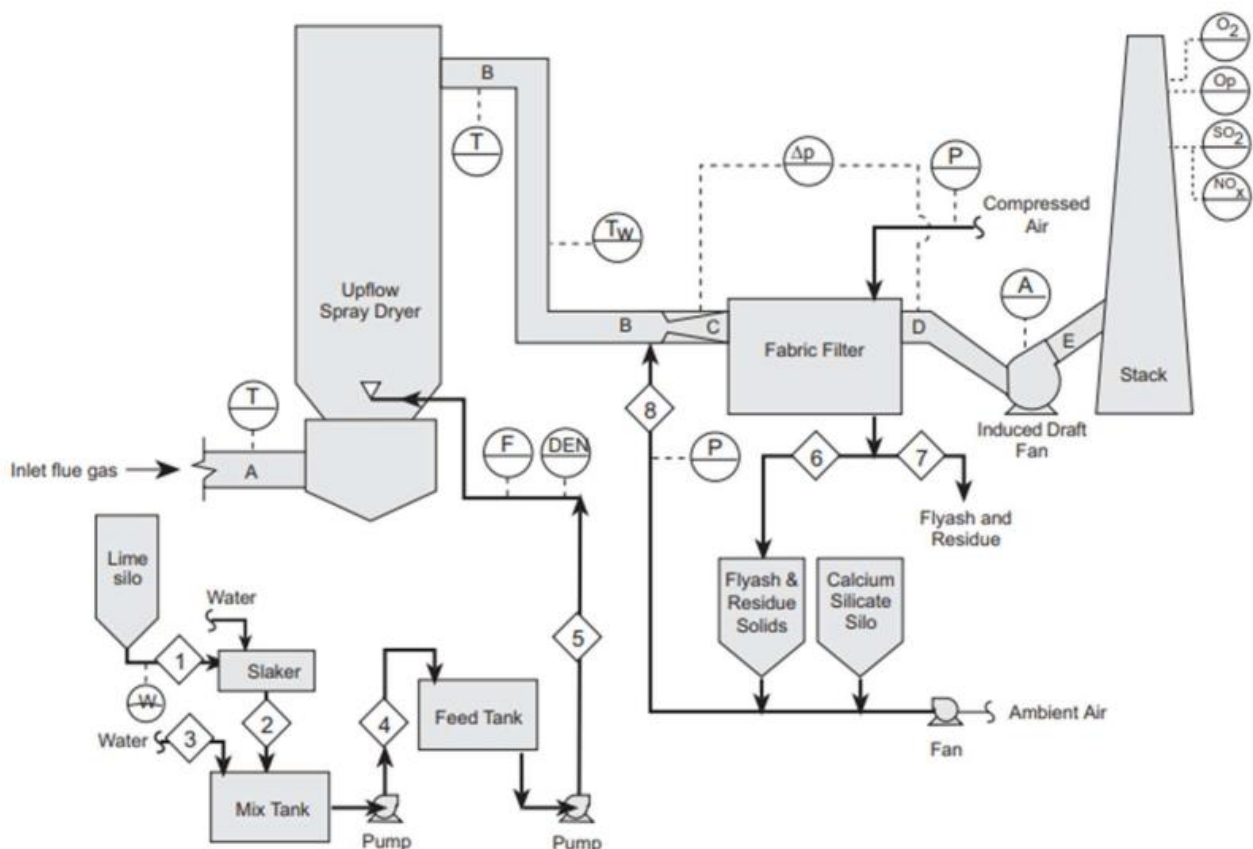
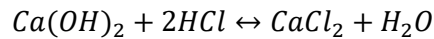
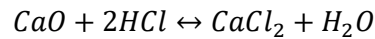
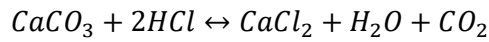


Figura 14. Diagramma semplificato della combinazione dei due sistemi (SDA e DSI) [12]

2.4.2. Efficienza di abbattimento di HCl

Le reazioni coinvolte nella rimozione di HCl con agenti sorbenti a base di calce, portano tutte alla formazione di CaCl_2 :



L'efficacia nella rimozione dell'acido cloridrico aumenta con l'aumento della sua concentrazione nella miscela di gas. Questo accade perché una concentrazione elevata di HCl favorisce il contatto tra il gas e la superficie del materiale solido reagente, agevolando la diffusione e accelerando la reazione.

Il quantitativo di cloruro di calcio (CaCO_3) ottenibile dipende da diversi fattori:

- Le caratteristiche tipiche del materiale assorbente (come le sue dimensioni e composizione chimica);
- Il tempo in cui il solido e il gas sono a contatto, insieme al profilo di temperatura presente nella camera di combustione;
- La concentrazione di HCl nei gas di scarico;
- La concentrazione di vapore d'acqua e anidride carbonica nel flusso di gas.

Il tasso di reazione e il grado di completamento della reazione stessa sono influenzati dalla specifica tipologia di materiale assorbente utilizzato. Va notato che una dimensione delle particelle del reagente più ridotta garantisce una maggiore efficacia nella cattura dell'HC, come si può osservare in Figura 15.

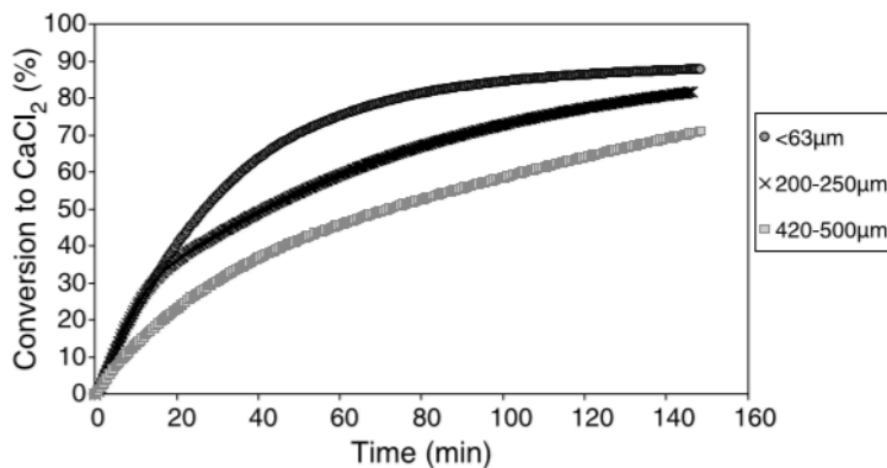


Figura 15. Effetto della granulometria del sorbente sulla clorurazione di CaO ($T=850^\circ\text{C}$) [4]

Inoltre, un materiale con una distribuzione granulometrica più piccola assicura tassi di conversione più elevati nelle prime fasi della reazione. La scelta delle dimensioni delle particelle, però, dovrebbe in ogni caso adattarsi alla velocità del flusso di gas e alle condizioni operative del sistema di combustione per garantire un adeguato tempo di permanenza del materiale assorbente nel reattore.

Anche la temperatura svolge un ruolo significativo nell'efficacia del processo di rimozione dell'acido cloridrico da parte del materiale assorbente. A temperature di 850°C , le dimensioni delle particelle subiscono un'interferenza dovuta alla formazione di una fase liquida di CaCl_2 saturo di CaO. Il prodotto di questa reazione, ovvero CaCl_2 , ha un basso punto di fusione (775°C) e la presenza di uno strato liquido rende il materiale assorbente appiccicoso, portando alla formazione di agglomerati potenzialmente dannosi per le superfici esposte al flusso di gas trattato. Il tasso di reazione è influenzato principalmente dalle reazioni chimiche e/o dalla diffusione nei primi stadi, mentre nelle fasi successive è controllato dalla diffusione attraverso lo strato di prodotti generati.

Da alcuni studi è emerso che la reazione di clorurazione è ottimale in una finestra di temperatura compresa tra 500°C e 600°C, ma è da tenere presente che temperature superiori a 750°C portano alla formazione della fase liquida di CaCl₂. Quindi è da notare che per temperature superiori a 500°C le reazioni di clorurazione subiscono un'inversione e l'efficienza di cattura diminuisce a temperature superiori a 750°C, probabilmente a causa della reversibilità delle reazioni stesse.

A temperature ottimali è possibile ottenere una completa conversione della calce in cloruro di calcio in base alle dimensioni e alla superficie specifica delle particelle del materiale assorbente.

Nelle fasi iniziali della reazione di clorurazione, si può osservare la formazione di idrossicloruro di calcio (CaClOH). Questo composto è significativo in quanto rappresenta il primo prodotto che si forma quando l'HCl viene assorbito dalle particelle del materiale solido reagente. A circa 500°C, la stabilità di questo composto richiede la presenza di quantità significative di vapore acqueo, che aumentano all'aumentare della temperatura. Il CaClOH diventa termodinamicamente instabile al di sopra dei 700°C e, per concentrazioni elevate di HCl, non rappresenta un prodotto stabile: il CaClOH formato nelle fasi iniziali della reazione viene convertito in CaCl₂ man mano che il processo di clorurazione prosegue. All'aumentare della concentrazione di HCl nel gas da trattare, aumenta sia il tasso di reazione che la produzione di CaCl₂.

La presenza di umidità nel flusso di gas influisce significativamente sulla capacità di rimozione del materiale assorbente (Figura 16). Per elevate concentrazioni di umidità e temperature superiori a quelle ottimali, l'efficienza del processo diminuisce poiché queste condizioni limitano termodinamicamente il processo.

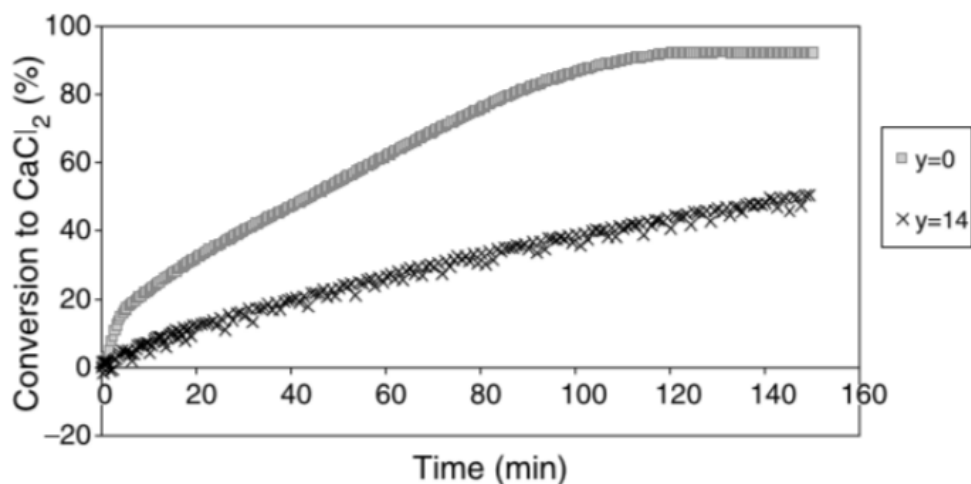
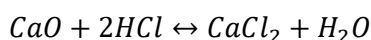
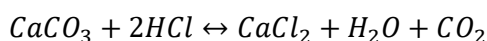


Figura 16. Effetto della presenza di umidità sulla conversione a CaCl₂ (T=850°C) [4]

La presenza di anidride carbonica ha effetti trascurabili a temperature intorno agli 850°C, ma se presente a temperature più basse (intorno ai 650°C) si verifica un processo di carbonatazione contemporaneamente alla clorurazione, aumentando la capacità di conversione del materiale assorbente rispetto a situazioni in cui la CO₂ non è presente. Questo fenomeno può essere spiegato dal fatto che la carbonatazione avviene rapidamente nelle condizioni atmosferiche esaminate. Ciò significa che in caso di carbonatazione e clorurazione che avvengono simultaneamente, l'assorbimento iniziale dell'HCl segue la reazione:



ma successivamente diventa predominante la reazione:



Quest'ultima implica che due prodotti gassosi, ovvero H₂O e CO₂, tendono a lasciare la particella del materiale assorbente. Ciò potrebbe portare alla formazione di spazi vuoti nella struttura del materiale

assorbente, migliorando così l'efficienza nella rimozione dell'HCl. La Figura 17 mostra l'effetto della CO₂ sulla conversione del calcare pre-calcinato in CaCl₂.

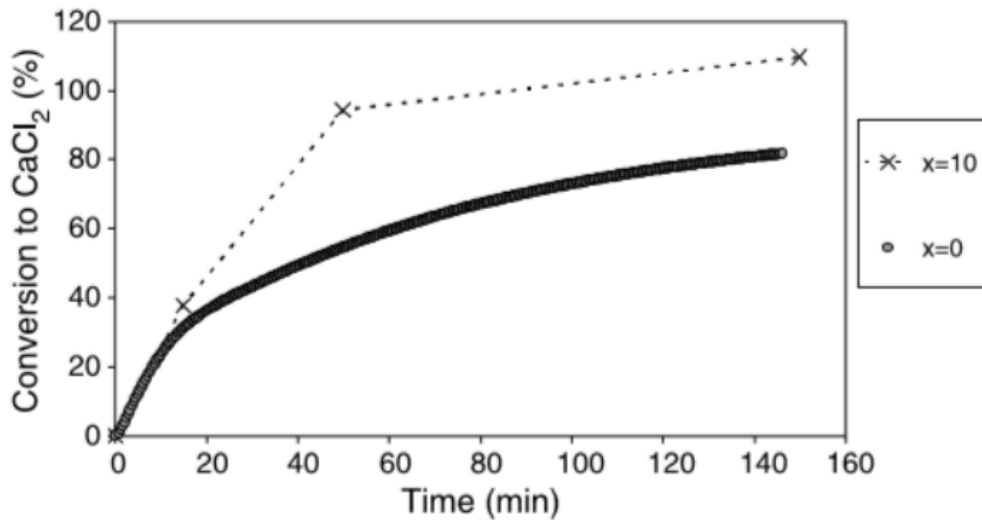


Figura 17. Effetto della presenza di CO₂ sulla conversione a CaCl₂ (T=650°C) [4]

2.5. BAT attualmente disponibili

Con il termine BAT (Best Available Techniques) si intendono tutte le tecnologie, tecniche di progettazione, modalità di costruzione e di gestione da impiegare durante la fase di realizzazione, di esecuzione e dismissione di un impianto, che siano attualmente disponibili e che garantiscono le migliori prestazioni ambientali.

I due documenti relativi alle BAT per grandi impianti di combustione e incenerimento rifiuti dove vengono riportate e descritte le tecniche e tecnologie riguardanti i sistemi di abbattimento fumi sono "Best Available Techniques BAT Reference Document for Large Combustion Plants" e Best Available Techniques BAT Reference Document for Waste Incineration".

I grandi impianti di combustione che non sono dotati di sistemi di desolforazione costituiscono la principale fonte di emissioni di acido cloridrico (HCl) nell'atmosfera. Queste emissioni di HCl derivano dalla presenza di cloro nei combustibili fossili utilizzati in questi impianti, come il carbone, il petrolio e la biomassa. Durante il processo di combustione, una parte di questo cloro reagisce con l'idrogeno formando HCl. Quando l'aria contiene umidità, si verifica la formazione di aerosol di acido cloridrico, il quale contribuisce ai problemi legati all'acidificazione dell'atmosfera.

In Figura 18 sono mostrate le emissioni di HCl originate dal settore industriale.

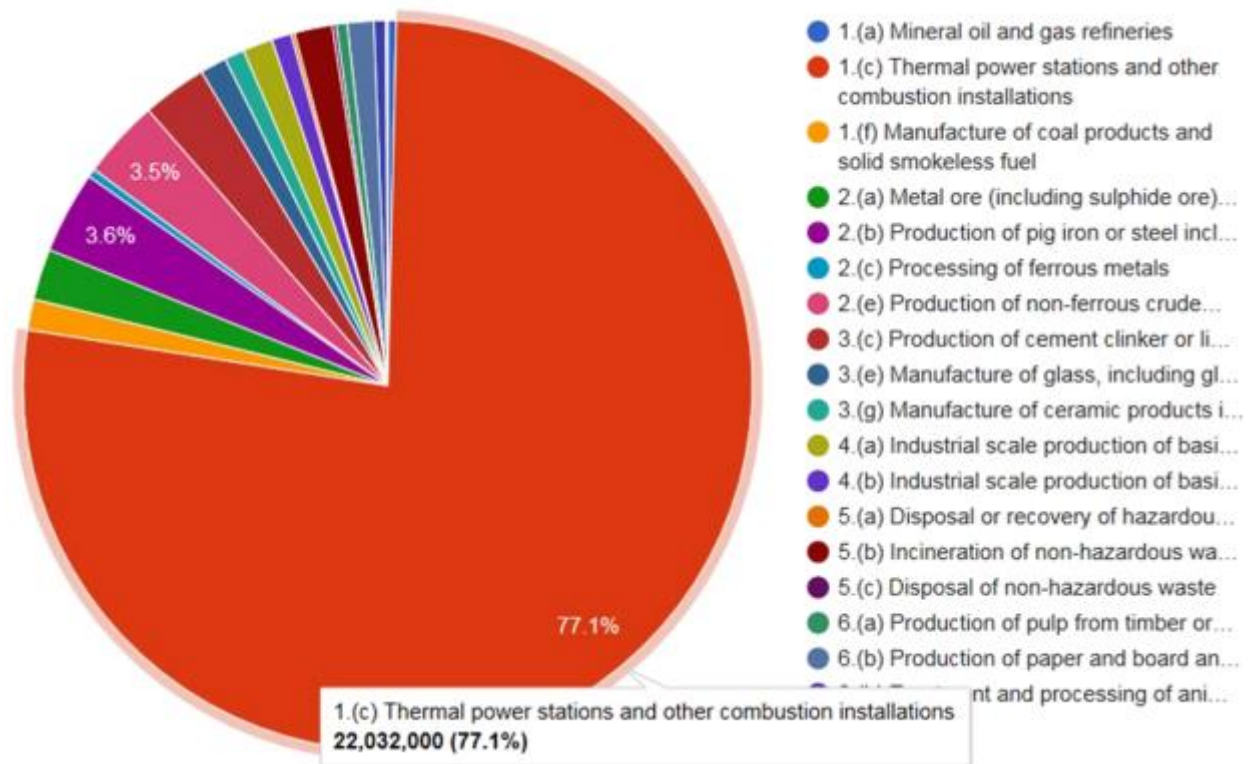


Figura 18. Emissioni in aria di composti inorganici del cloro derivanti da attività industriali [17]

Le tecniche considerate per prevenire e ridurre le emissioni di acido cloridrico (HCl) nell'ambito della determinazione delle BAT per i grandi impianti di combustione includono:

- 1) L'utilizzo di tecnologie o tecniche progettate per l'abbattimento di altri inquinanti, che sono efficaci anche nella rimozione degli alogeni (tra cui HCl);
- 2) L'impiego dei Wet Scrubbing.

Il primo approccio mira a sfruttare tecnologie esistenti o tecniche già sviluppate per il controllo di altri inquinanti per affrontare anche le emissioni di HCl. Le tecniche considerate per stabilire le BAT per la prevenzione e la riduzione delle emissioni di acido cloridrico includono:

- L'uso di precipitatori elettrostatici con filtri a maniche, che sono principalmente utilizzati per la rimozione delle particelle presenti nei gas di scarico;
- I sistemi Dry FGD (flue-gas desulphurization), che sono impiegati per la rimozione degli ossidi di zolfo (SO_x);
- La riduzione catalitica selettiva (SCR) e la riduzione non catalitica selettiva (SNCR), tecniche utilizzate per la riduzione degli ossidi di azoto.

Per quanto riguarda la cattura degli alogenuri tramite precipitatori elettrostatici con filtri a maniche, le informazioni disponibili sono limitate. Considerando la natura dei gas, però, l'efficacia di questi dispositivi potrebbe risultare inconsistente in assenza di un sorbente. È possibile migliorare la cattura degli alogenuri, come l'HCl, iniettando un sorbente (come la calce) direttamente nella camera di combustione. Questo consente di catturare gli alogenuri sulle particelle di sorbente, che possono poi essere trattenute attraverso un sistema di filtrazione. È importante evitare l'uso di un sorbente secco nella camera di combustione, poiché a temperature elevate si potrebbero liberare HCl e HF dal sorbente.

Il sistema Dry FGD, utilizzato in caldaie industriali e di servizio, implica l'atomizzazione di una miscela di calce o di una soluzione di carbonato di sodio nei gas di scarico. Il dosaggio del reagente dipende dalla

temperatura dei gas, dal rapporto $SO_2/(HCl+HF)$ e dal tipo di reagente. I gas caldi fanno evaporare le goccioline, mentre le sostanze chimiche disciolte precipitano. Questi prodotti chimici possono poi essere raccolti insieme alle ceneri volatili residue della caldaia, utilizzando un filtro a maniche o precipitatore elettrostatico. Alternativamente, si possono impiegare sistemi di iniezione di sorbente a secco (DSI) o depuratori scrubber a secco a letto fluido circolante (CFB) come seconda fase di rimozione di HCl e HF nei gas di scarico, anche negli impianti di combustione a letto fluido circolante con una potenza superiore a 300 MW.

Nei sistemi FGD a umido, i gas di scarico vengono sottoposti a un pre-scrubber per prevenire l'accumulo di cloruri nel circuito di circolazione dell'assorbitore FGD. Il pre-scrubber è in grado di rimuovere la maggior parte delle ceneri volanti e dei gas solubili, come HCl e HF. L'effluente liquido risultante può essere trattato in un impianto di trattamento delle acque reflue.

La tecnologia SCR e SNCR è stata originariamente sviluppata per la rimozione degli ossidi di azoto nei gas di scarico. Nonostante questo, nella SNCR, l'ammoniaca utilizzata per ridurre gli NOx può reagire anche con HCl e HF presenti nelle particelle volanti, formando cloruro di ammonio e fluoruro. Se sono presenti dispositivi di controllo delle particelle, l'ammoniaca potrebbe reagire nuovamente con HCl o HF nei fumi, anche se neutralizza l'acidità dell'HCl/HF.

L'efficienza di rimozione degli alogenuri nei sistemi di combustione con FGD, sia a umido che a secco, varia notevolmente. Ad esempio, l'efficienza di rimozione dell'HCl varia dal 87% al 97%, mentre per l'HF varia dal 43% al 97%. L'efficienza di rimozione del bromo e dello iodio è altrettanto variabile, con valori compresi tra il 41% e il 97%. L'uso di uno scambiatore di calore rotativo potrebbe influenzare l'efficienza di rimozione, poiché si verificano fenomeni di adsorbimento e desorbimento degli alogenuri sulla superficie dello scambiatore di calore.

L'impiego di Wet Scrubbing, invece, consiste nell'utilizzare un liquido, solitamente acqua o soluzione a base d'acqua, per catturare i gas acidi provenienti dai gas di scarico attraverso il processo di assorbimento. La soluzione all'interno del dispositivo di purificazione, noto come "scrubber", è caratterizzata da un pH fortemente acido, compreso tra 0 e 1 (pH 0-1) [18]. Nella pratica, il processo consiste nel lavare il gas contenente HCl utilizzando uno scrubber Venturi. Questo scrubber mescola il flusso di liquido con il flusso di gas, consentendo il trasferimento dell'HCl dalla fase gassosa a quella liquida. In alternativa, in alcuni casi, si impiega una torre impaccata in controcorrente per aumentare l'efficienza del processo di rimozione. All'interno del liquido di lavaggio è presente un agente reattivo in grado di neutralizzare l'acido assorbito. Questo processo rende il liquido uscente dallo scrubber facilmente smaltibile o trattabile negli impianti di trattamento delle acque reflue [17].

Esistono diverse varianti di wet scrubber, tra cui:

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

La scelta dell'agente neutralizzante degli acidi è di importanza fondamentale. Se si utilizza il latte di calce o il calcare, si possono formare residui insolubili in acqua come solfati, carbonati e fluoruri. Al contrario, l'uso di soda caustica non comporta questo problema poiché i prodotti ottenuti sono solubili. L'uso di NaOH, però, può portare all'accumulo di $CaCO_3$ all'interno dello scrubber [18].

Le efficienze variano a seconda del tipo di scrubber utilizzato. Ad esempio, uno scrubber Venturi a singolo stadio può raggiungere un'efficienza di rimozione dell'HCl fino al 95%, mentre una torre impaccata in controcorrente può garantire un'efficienza eccezionalmente elevata, fino al 99,9%, ed è ampiamente preferita negli impianti di incenerimento rifiuti [17].

2.5.1. Tecniche di prevenzione e controllo emissioni HCl in impianti di combustione a carbone e lignite

Per gli impianti di combustione a carbone e lignite le tecniche che permettono la prevenzione e la gestione delle emissioni di HCl sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2. Tecniche per la prevenzione e il controllo delle emissioni di HCl per impianti di combustione di carbone e lignite [17] [5]

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 scarico 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.

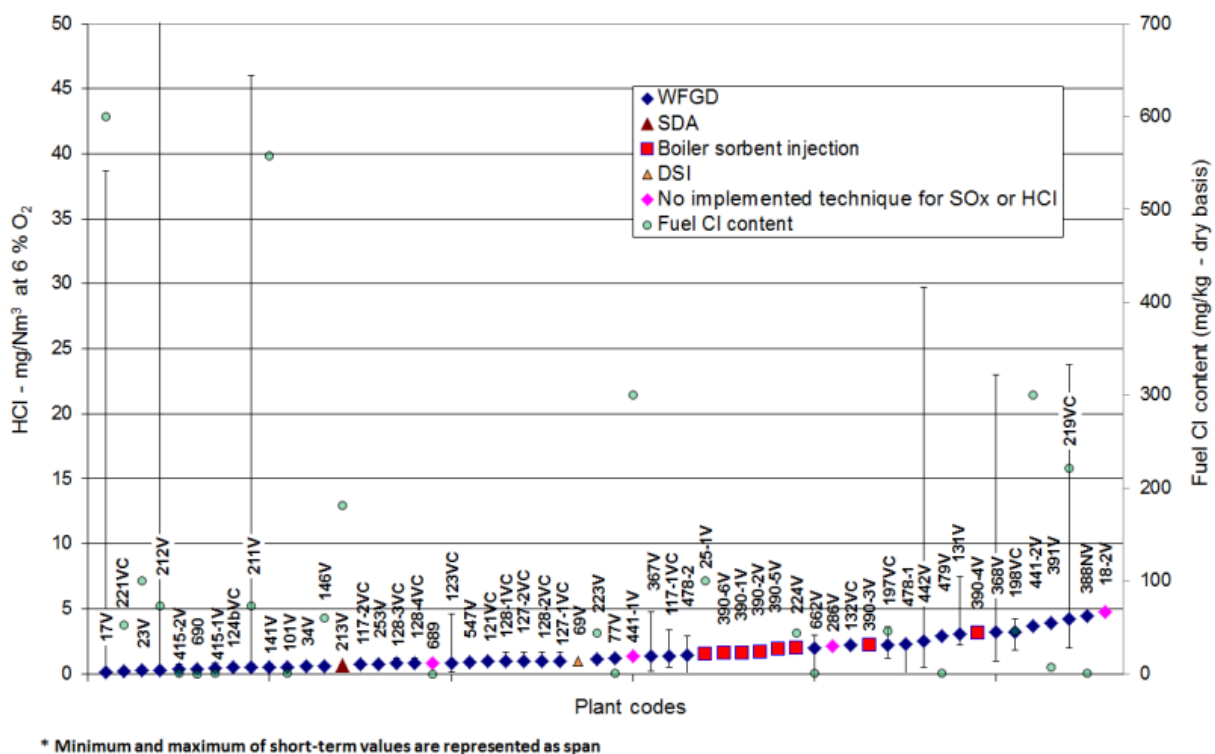
Seawater FGD		Stessi benefici ambientali del Wet FGD	Elevata esperienza operativa. Efficienza di rimozione SO ₂ superiore del 98%.	Riduzione dei livelli di pH in prossimità del punto di scarico e emissione dei metalli e particelle in sospensione nell'ambiente marino	Non applicabile per gli impianti di 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	

In Figura 19 sono riportate le emissioni di HCl e HF provenienti da impianti a carbone e lignite altamente efficienti, che includono anche le caldaie CFB con una potenza superiore a 100 MW_{th}. Le dimensioni degli impianti variano da 145 MW_{th} a 3700 MW_{th}, con un tempo di funzionamento che oscilla tra 2900 e 8700 ore all'anno e un fattore di carico equivalente di solito superiore al 60%. Questi impianti, in funzione tra il

1951 e il 2009, utilizzano carbone o lignite con contenuti di Cl e F rispettivamente di 0,05 mg/kg e 600 mg/kg e tra 0,01 mg/kg e 400 mg/kg, ma solo pochi di essi hanno fornito dettagli sulle caratteristiche dei combustibili e, inoltre, gli inquinanti sono monitorati con tecniche diverse.

Un altro esempio di alte performance ambientali sono le caldaie CGB negli Stati Uniti, dotate di scrubber secco CFB che raggiunge efficienze comprese tra il 95% e il 99%, anche quando alimentate con carbone o lignite ad alto contenuto di cloro, superiore a 1000 mg/kg. In Europa, l'adozione di questa tecnica consente di ottenere concentrazioni di HCl inferiori a 20 mg/Nm³.

Per impianti con capacità superiore a 100 MWth e un tempo di funzionamento inferiore a 1500 ore all'anno, le emissioni di HCl e HF possono essere più elevate. In questi casi è possibile intervenire utilizzando combustibili a basso tenore di zolfo e, eventualmente, iniettando un sorbente secco. Le emissioni raggiungibili in queste circostanze sono simili a quelle degli impianti con capacità inferiore a 100 MWth che impiegano tecniche simili.



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

Figura 19. Dati di emissioni di HCl per impianti a carbone/lignite ben performanti (>100 MWth) [17]

Per gli impianti con una potenza inferiore a 100 MWth, le efficienze nella riduzione di HCl saranno generalmente circa la metà di quelle degli impianti con una potenza inferiore o uguale a 300 MWth, specialmente quando si applicano tecniche a secco e si considerano i livelli di emissione di SO₂. Per gli impianti più grandi con ottime prestazioni, invece, i livelli di emissione di HCl saranno circa il doppio, con valori compresi tra 2 e 10 mg/Nm³.

Un altro approccio per prevenire e controllare le emissioni di HCl negli impianti di combustione a carbone/lignite è la sostituzione dello scambiatore di gas a valle dell'FGD a umido. Questa sostituzione prevede l'utilizzo di un estrattore di calore a più tubi al posto del riscaldatore di gas a valle dell'FGD a umido, o addirittura la rimozione e lo scarico dei 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, causando elevati livelli di emissioni di SO_x, HF e HCl. Per ridurre queste perdite, è possibile sostituire lo scambiatore con un nuovo dispositivo, come un estrattore di calore combinato a un riscaldatore, oppure utilizzare tubi di calore. Alcuni impianti hanno installato nuovi tipi di scambiatori di calore per il riscaldamento dei fumi, al fine di evitare la contaminazione dei fumi depurati da parte dei fumi grezzi (vedi Figura 20).

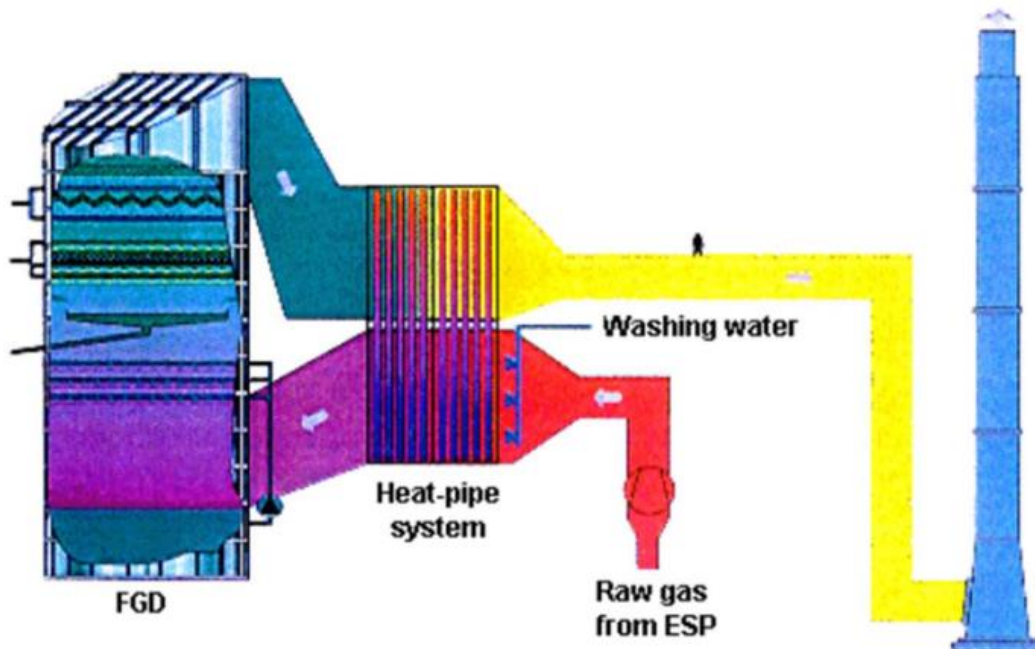


Figura 20. Spostamento di calore intorno all'unità FGD [17]

Negli scambiatori di calore gas-gas con estrattori di calore a più tubi, l'obiettivo è trasferire il calore dei gas di scarico grezzi caldi a quelli depurati. Questi sistemi evitano le perdite, poiché non richiedono l'incrocio tra il condotto di uscita e quello d'ingresso, a differenza di quanto avviene nei tradizionali scambiatori di calore rigenerativi a gas.

In ogni caso, la soluzione ottimale sarebbe lo scarico dei fumi attraverso una torre di raffreddamento, in quanto, in questo caso, non risulta necessario riscaldare i fumi, andando ad eliminare la necessità di uno scambiatore di calore gas-gas. In alternativa, si può optare per un sistema di raccolta gocce di alta qualità e far passare i fumi attraverso un tubo di scarico resistente agli acidi, che non richiede il riscaldamento e, di conseguenza, uno scambiatore di calore. La decisione di sostituire un componente viene valutata e presa in considerazione solo quando è necessario o alla fine della sua via utile, tenendo conto di considerazioni pratiche ed economiche.

2.5.2. Tecniche di prevenzione e controllo emissioni HCl in impianti di combustione a biomassa/torba

In Tabella 3 sono riportate le tecniche per la prevenzione e gestione delle emissioni di HCl derivanti da impianti di combustione di biomassa e/o torba.

Tabella 3. Tecniche per la prevenzione e gestione delle emissioni di HCl da impianti di combustione di biomassa e/o torba [17] [5]

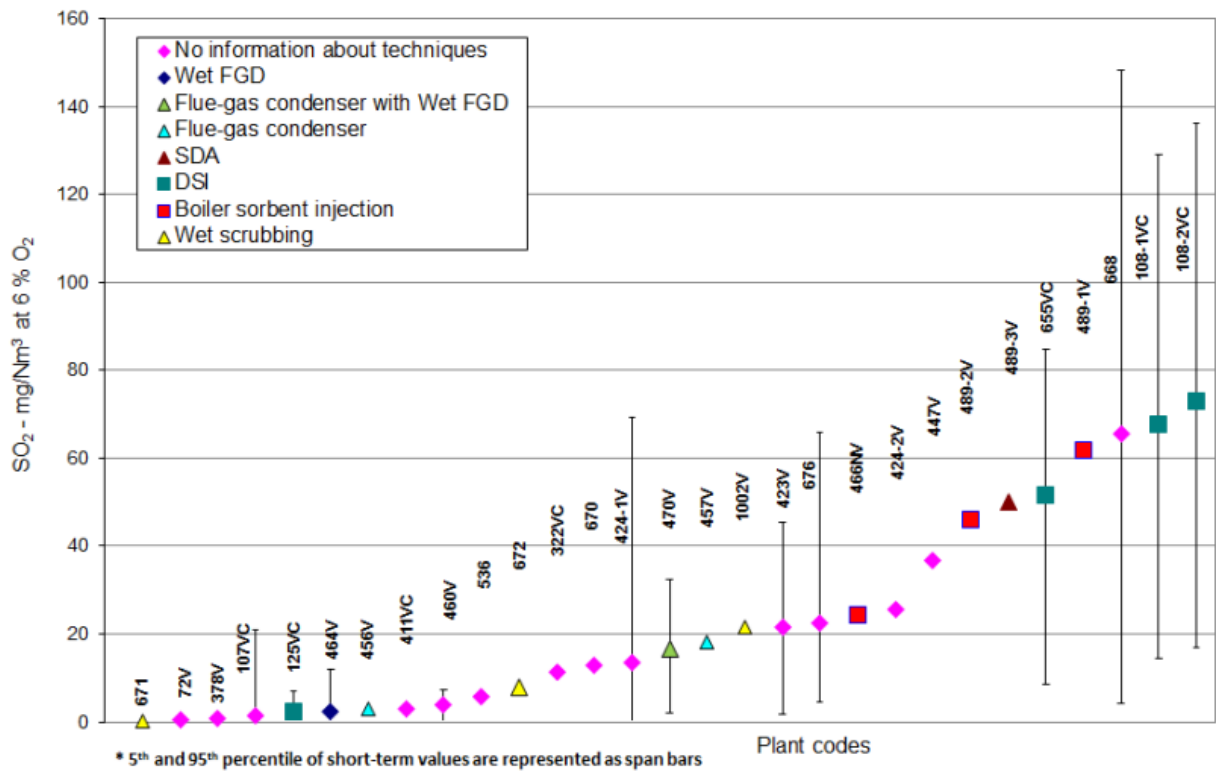
Tecnica	Descrizione tecnica	Benefici ambientali	Prestazioni ambientali	Cross-media effects	Considerazioni di applicazione	Aspetti Economici
Fuel choice		Riduzione di SO _x e HCl alla sorgente	Elevate esperienze operative	NA	Ci possono essere diversi adempimenti a seconda della disponibilità del combustibile 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	Non sostenibile per impianti che lavorano meno di 500 ore l'anno

					funzione tra le 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 sono presentati monitoraggi di diverse installazioni riguardanti le concentrazioni di emissioni di HCl, con valori medi su base orario, giornaliera o di mezz'ora. Le tecniche di abbattimento dry, semidry e wet, suggerite come BAT sono applicabili anche agli impianti di combustione di biomassa. Le tecniche wet risultano efficaci per altri inquinanti come gli ossidi di zolfo (SOx) o possono avere altre funzioni, come la condensazione dei gas di scarico. Le emissioni di HCl dipendono dal contenuto di cloro nei combustibili utilizzati.

Gli impianti presenti nel grafico in Figura 21 hanno una capacità superiore a 100 MWth e si osserva che le emissioni sono inferiori rispetto all'impianto V505, che ha una potenza di 139 MWth ed è dotato di un sistema di iniezione di sorbente nella condotta, con emissioni inferiori a 15 mg/Nm³.

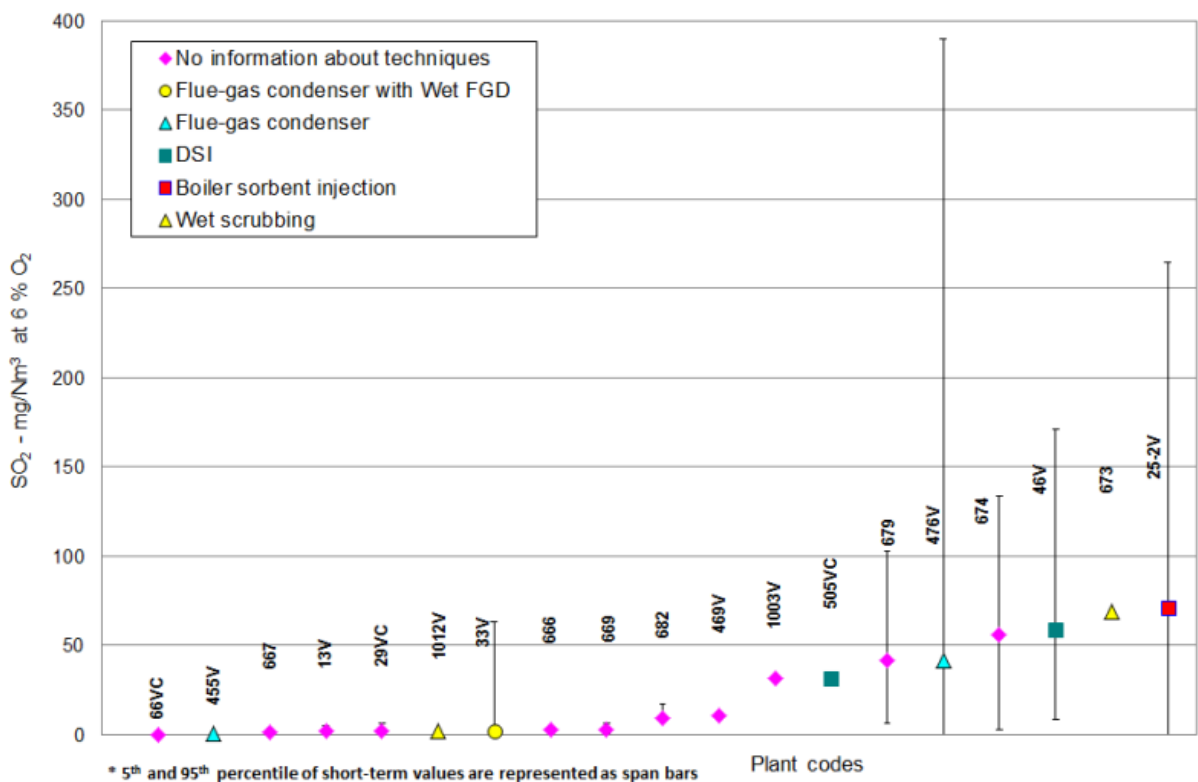
La maggior parte degli impianti con una potenza compresa tra 100 MWth e 300 MWth, che bruciano biomassa legnosa, riporta emissioni di HCl inferiori a 9 mg/Nm³. Ad esempio, l'impianto 25-2, che utilizza l'iniezione di sorbente in caldaia, rientra in questa categoria.



NB: Reported emissions are expressed as yearly averages.

Figura 21. Dati di emissioni di HCl per impianti a biomassa/torba ben performanti (<100 MWth) [17]

In Figura 22, invece, sono riportate le emissioni di HCl per impianti con potenza minore di 300 MWth.



NB: Reported emissions are expressed as yearly averages.

Figura 22. Dati di emissioni di HCl per impianti a biomassa/torba ben performanti (>=100 MWth e <300 MWth) [17]

2.5.3. Conclusioni sulle BAT

Le conclusioni sulle BAT relative alla riduzione e al controllo delle emissioni di HCl si suddividono per i processi di:

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

Successivamente verranno riportati il numero, le tecniche e i livelli di emissioni (AEL) associati alle BAT.

I livelli di emissioni BAT-AEL per gli scarichi in aria fanno riferimento alle concentrazioni espresse come massa di sostanza emessa per volume di gas alle condizioni standard di gas secco alla temperatura di 273,15 K e alla pressione di 101,3 kPa, espressi in mg/Nm³, µg/Nm³, o ng I-TEQ/Nm³.

In Tabella 4 sono riportate le condizioni di riferimento di ossigeno utilizzate per esprimere le BAT-AEL.

Tabella 4. Livelli di ossigeno di riferimento per ogni attività [17] [5]

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-%

Le concentrazioni di emissioni al livello di ossigeno di riferimento vengono calcolate con la seguente equazione:

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

Dove:

- E_R = concentrazione di emissione a livello di ossigeno di riferimento O_R ;
- O_R = livello di ossigeno di riferimento in vol%;
- E_M = concentrazione di emissione misurata;
- O_M = livello di ossigeno misurato in vol%.

2.5.3.1. Conclusioni BAT per impianti a combustione a carbone e lignite

Gli impianti di combustione a carbone e lignite fanno riferimento alla BAT 21, che ha come scopo quello di prevenire e ridurre le emissioni di SO_x, HCl e HF. Questo si ottiene con 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.

In Tabella 5 sono riportati I livelli di emissioni associate alle BAT (BAT-AELs) per HCl e HF per impianti di combustione a carbone/lignite.

Tabella 5. BAT-AELs per emissioni in aria di HCl e HF da impianti di combustione a carbone/lignite [17]

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.

2.5.3.2. Conclusioni BAT per impianti a combustione a biomassa e torba

Gli impianti di combustione a biomassa e torba fanno riferimento alla BAT 25, relativa alla prevenzione e riduzione di emissioni di SO_x, HCl e HF in aria e che può essere ottenuta con l'applicazione o la combinazione delle tecniche seguenti:

- 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.

In Tabella 6 sono riportati i livelli di emissione associati alle BAT relative agli impianti di combustione a biomassa/torba.

Tabella 6. BAT-AELs per emissioni in aria di HCl e HF da impianti di combustione a biomassa/torba [17]

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.

2.5.3.3. Conclusioni BAT per impianti a combustione di combustibili liquidi

Gli impianti di combustione di oli pesanti (HFO) o gasolio in caldaia devono far riferimento alla BAT 29. Le tecniche, o la combinazione di queste, che possono essere usate per prevenire e/o ridurre le emissioni di SO_x, HCl e HF in atmosfera sono:

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

Nel caso di impianti di combustione di HFO/gasolio nei motori a pistone, si fa riferimento alla BAT 34 e le tecniche di prevenzione e/o riduzione possono essere:

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

Per impianti di combustione di combustibile proveniente da processi industriali, la BAT di riferimento è la BAT 57 in cui sono elencate le seguenti tecniche per il controllo e la riduzione delle emissioni di SO_x, HCl e HF:

- Fuel choice;
- Boiler sorbent injection (in-furnace or in-bed);
- Duct sorbent injection (DSI);
- Spray dry absorber (SDA);
- Wet scrubbing;
- Wet flue-gas deulphurisation (wet FGD);
- Seawater FGD.

In Tabella 7 sono riportati I livelli di emissione associate alla BAT.

Tabella 7. BAT-AELs per emissioni in aria di HCl e HF da impianti a combustione di combustibile da processi chimici industriali [17]

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.

2.5.3.4. Conclusioni BAT per impianti di coincenerimento di rifiuti

Impianti di coincenerimento di rifiuti con carbone o lignite fanno riferimento alla BAT 66, che rimanda all'utilizzo delle tecniche indicate nella BAT 21.

Gli impianti di coincenerimento rifiuti con biomassa o torba, invece, devono far riferimento alla BAT 67 che comprende le tecniche previste dalla BAT 25.

2.5.3.5. Conclusioni BAT per impianti di incenerimento rifiuti

Per impianti di incenerimento di rifiuti si considerano la BAT 27 e la BAT 28 [18].

La BAT 27 punta a ridurre le emissioni in atmosfera di HCl, HF e SO₂ con la combinazione delle seguenti tecniche:

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

La BAT 28, invece, propone di ridurre le emissioni di HCl, HF e SO₂ in aria limitando la quantità di residui generati dall'iniezione del sorbente secco e/o semiumido andando ad applicare:

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

In tabella 8 sono riportati i livelli di emissioni relativi alle BAT per impianti di incenerimento rifiuti.

Tabella 8. BAT-AELs per emissioni in aria di HCl, HF e SO₂ da impianti di incenerimento di rifiuti [18]

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.

3. Prove e analisi di laboratorio

In questo paragrafo verranno descritte le prove e analisi di laboratorio effettuate su alcuni campioni, identificati come Campione 1 (C1), Campione 6 (C6), Campione 7 (C7) e Campione 9 (C9), con lo scopo di

caratterizzarli e di valutarne la capacità di assorbimento dell'acido cloridrico. C1 e C6 sono campioni di calce idrata, mentre C7 e C9 di bicarbonato di sodio.

Le analisi effettuate su ogni campione sono:

- 1) Analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy);
- 2) Analisi XRD (X Ray Diffraction);
- 3) Analisi con ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry);
- 4) Analisi BET con porosimetro;
- 5) Prove di assorbimento su impianto sperimentale;
- 6) Analisi sui reagenti.

3.1. Analisi al SEM

Il SEM, acronimo di microscopio elettronico a scansione, è una categoria di microscopi elettronici. A differenza del microscopio ottico che utilizza la luce, il SEM sfrutta gli elettroni per ottenere una risoluzione superiore. Questo strumento consente l'indagine approfondita delle microstrutture e, per quanto riguarda la microanalisi, è in grado di determinare le composizioni chimiche di materiali organici e inorganici. Le analisi condotte mediante SEM coinvolgono l'uso di un fascio di elettroni per generare immagini ad alta risoluzione dei campioni.

A differenza della microscopia ottica tradizionale, limitata a una risoluzione di non oltre 200 nm, il SEM offre una risoluzione nell'ordine dei nanometri, che è ciò che lo porta ad essere utilizzato in diverse applicazioni.

Una sorgente elettronica, di solito un filamento tungsteno, genera un flusso di elettroni, concentrato da un sistema di lenti elettromagnetiche e deflesso da una lente obbiettivo. Quest'ultima consente la scansione delle aree del campione grazie alla sua capacità di rifocalizzazione e controllo della deflessione del fascio.

L'interazione tra gli elettroni e la materia viene rilevata e convertita in un segnale elettrico, successivamente trattato e amplificato prima di essere modulato in un segnale televisivo. L'intensità del segnale in un punto del campione è proporzionale alla luminosità del pixel del monitor monocromatico. Un rivelatore specifico cattura gli elettroni, trasformandoli in impulsi elettrici trasmessi in tempo reale a uno schermo. Il risultato è un'immagine ad alta risoluzione e grande profondità di campo in bianco e nero, rendendo le immagini SEM intuitive e facilmente comprensibili.

Le condizioni operative richiedono un ambiente di vuoto spinto, con pressioni inferiori a 10^{-3} Pa, per consentire la produzione. Inoltre, il campione deve essere preparato in modo da renderlo conduttivo e messo a terra per evitare l'accumulo di carica nella zona di analisi, che altrimenti renderebbe l'osservazione impossibile [19].

3.1.1. Componenti

In Figura 23 si può osservare un'immagine schematica degli elementi che costituiscono il SEM.

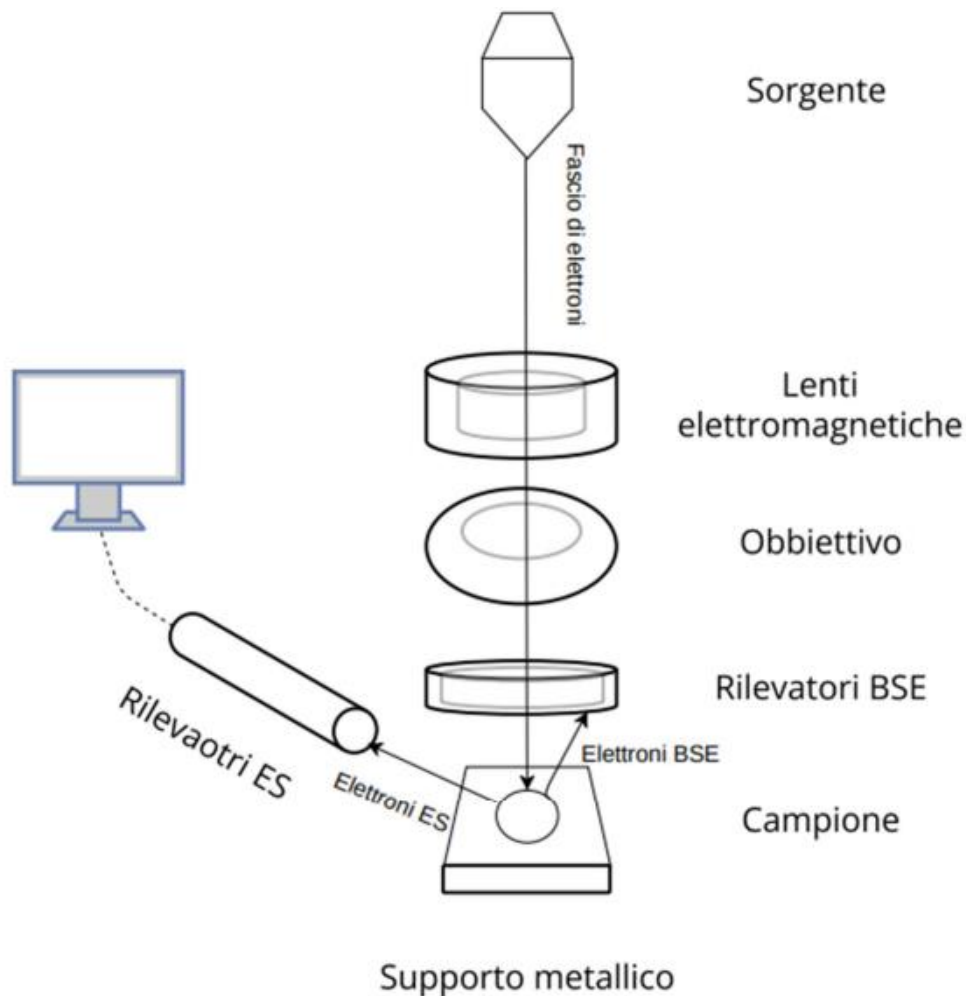


Figura 23. Schema degli elementi che costituiscono il SEM [5]

La **sorgente elettronica**, costituita da un filo tungsteno, produce un fascio mediante l'estrazione e l'accelerazione degli elettroni. Solitamente, le sorgenti operano principalmente attraverso l'effetto termico, con alcune eccezioni che sfruttano fenomeni quantistici come Field Emission.

Si hanno diverse tipologie di sorgenti elettroniche:

- Sorgente termoionica in tungsteno (W):
chiamata così in quanto composta da un filamento in tungsteno; è presente nei SEM tradizionali e dà prestazioni medio-basse, ma con costi contenuti;
- Sorgente termoionica in esaboruro di lantanio (LaB6):
ha maggiore risoluzione della sorgente W, una brillantezza 30 volte superiore (circa) e una vita media 10 volte più lunga; consente di effettuare microanalisi chimiche, ma richiede un vuoto più spinto di almeno 10^{-6} mbar;
- Sorgente puntuale cold (FE):
è più performante rispetto alle sorgenti termoioniche; utilizza l'effetto Field Emission (FE), ma richiede pressioni significativamente più basse ($<10^{-8}$ Pa) non compatibili con SEM convezionali; nonostante le elevate prestazioni, è affetta da instabilità nell'emissione che la rendono inefficace per effettuare microanalisi.

I parametri che influenzano le prestazioni e le capacità delle sorgenti sono:

- (1) d_0 (diametro cross over): è il diametro del fascio all'estrazione; per minori d_0 la risoluzione si ha maggiore risoluzione;

- (2) ΔE_{est} (variazione energetica all'estrazione): è la differenza di energia massima degli elettroni estratti; elevati valori di ΔE_{est} possono provocare aberrazioni cromatiche dopo la focalizzazione;
- (3) β (brillanza): è una grandezza relativa all'intensità del fascio; valori elevati di β permettono di ottenere microanalisi chimiche più accurate, ma possono portare a fenomeni di diffrazione.

È possibile osservare un confronto tra i parametri dei diversi tipi di sorgenti in Tabella 9.

Tabella 9. Confronto parametri dei diversi tipi di sorgenti SEM [5]

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

Per consentire la focalizzazione del fascio e ridurre il diametro, si fa uso di una serie di **lenti elettromagnetiche**, poste all'interno della colonna dove avviene il passaggio di elettroni. Queste lenti generano un campo magnetico capace di interagire e deflettere gli elettroni del fascio, inoltre, al loro interno sono presenti aperture che filtrano gli elettroni così da andare a ridurre le dimensioni del fascio.

L'ultima lente, che funge da obiettivo, è composta da un sistema di bobine che consente la deflessione dell'asse del fascio, eseguendo la scansione. La regolazione della tensione di eccitazione delle bobine EHT e della distanza dal campione WD consente di ottenere la focalizzazione desiderata delle lenti. Dopo la messa a fuoco, un SEM convenzionale dotato di una sorgente termoionica può raggiungere un diametro del fascio di circa 5-10 nm, mentre un SEM con una sorgente puntuale può arrivare anche 1-2 nm.

Le interazioni tra il campione e gli elettroni vengono catturate da specifici **rilevatori**, consentendo l'estrazione di informazioni cruciali in base alla natura, energia e lunghezza d'onda, necessarie per l'analisi del campione.

I rilevatori Everhart-Thorley sono progettati per acquisire gli elettroni secondari. Posizionati con un'angolazione rispetto al fascio, presentano una gabbia metallica su cui viene una tensione di 200V. Questa configurazione consente al rilevatore di dirigere gli elettroni secondari in un canale noto come light guide, dove l'energia degli elettroni viene convertita in fotoni e successivamente letta da un fotomoltiplicatore. Il segnale, dopo essere stato filtrato ed amplificato, viene quindi trasmesso a un monitor.

D'altra parte, i rilevatori BSE consentono la lettura degli elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electron). Posizionato in corrispondenza della lente obiettivo, questo rilevatore è composto da una giunzione p-n ricoperta da una lamina d'oro.

Esistono anche tipi di rilevatori che permettono di condurre analisi diverse, come EDS e WDS, il Rilevatore di elettroni Auger e l'EBSD.

3.1.2. Osservazioni

Il campione osservato mediante SEM può essere analizzato mediante la rilevazione degli elettroni secondari o dei retroflessi. Il concetto di "volume di interazione" si riferisce all'intera porzione del campione colpita dal fascio di elettroni. Dato che gli elettroni sono significativamente più piccoli degli atomi costituenti il campione, la loro interazione non si limita alla superficie, ma si estende in profondità.

La geometria di questo volume è strettamente correlata al numero atomico (Z) del campione. Nei casi in cui Z è basso, il volume di interazione risulterà essere più concentrato in superficie ed espanso in profondità. Al

contrario, con l'aumentare di Z, gli elettroni incontrano maggiore difficoltà nel penetrare in profondità dando al volume di interazione una configurazione simile a una calotta sferica.

La cattura degli elettroni da parte dei rilevatori può avvenire a diverse profondità all'interno del volume di interazione, fornendo informazioni variegata. Si identificano quattro categorie di elettroni in base alla loro origine in profondità:

- 1) Elettroni Auger: provengono da zone più superficiali (1-5 nm di profondità), hanno energia compresa tra 50 e 1000 eV e possono essere utilizzati nelle microanalisi;
- 2) Elettroni secondari SE: provengono da strati più superficiali (5-50 nm), hanno un'energia compresa tra 0 e 50 eV e vengono usati solitamente per analizzare la morfologia superficiale;
- 3) Elettroni retrodiffusi BSE: derivano da profondità di centinaia di nanometri, hanno un'energia compresa che varia tra 50 eV fino a quella d'incidenza e permettono di individuare i minerali che compongono i campioni in quanto la morfologia della superficie e il numero atomico che caratterizza il volume del campione influenzano la quantità di BSE;
- 4) Raggi X: derivano dalla zona più profonda del volume di interazione dell'ordine di alcuni micron, possono essere usati per le microanalisi e la loro intensità è proporzionale alla concentrazione dell'elemento campione.

3.1.3. Processo di prova

La prova consiste nell'emissione accelerata di elettroni dalla sorgente, posizionata nella parte superiore della colonna, verso la parte inferiore. Questi vengono guidati verso il campione attraverso una serie di lenti e aperture che formano un sottile raggio di elettroni.

Le due lenti elettromagnetiche fondamentali nei microscopi elettronici sono il condensatore e l'obiettivo. Il condensatore regola il numero di elettroni nel fascio attraverso una determinata apertura, mentre la lente obiettivo consente la focalizzazione degli elettroni sulla superficie del campione.

Il campione è posizionato su un supporto metallico all'interno di una camera posta sottovuoto. Il fascio elettronico ad elevata energia (20 eV) interagisce con la superficie del campione generando una serie di segnali che vengono catturati da un apposito rilevatore. Questi segnali vengono successivamente elaborati attraverso amplificatori elettronici e visualizzati come variazioni di luminosità su uno schermo di computer.

Ogni posizione del raggio sul campione è sincronizzata con un pixel nella memoria video del computer, creando così una mappa della distribuzione dell'intensità del segnale emesso dalla superficie scansionata del campione. Mentre i primi microscopi producevano immagini su pellicola, ad oggi tutti gli strumenti moderni impiegano immagini digitali.

3.2. Analisi XRD

Questo tipo di test consente un'analisi sia semi-quantitativa che quantitativa su ogni sostanza cristallina, fornendo informazioni dettagliate sulla struttura atomica e molecolare del campione in esame. La metodologia si concentra sulla caratterizzazione superficiale e l'analisi strutturale dei materiali attraverso indagini non distruttive. Ad esempio, è in grado di rilevare la formazione di ossidi, transizioni di fase o ricristallizzazioni. Inoltre, viene utilizzato per descrivere lo stato di tensione e compressione del campione.

La misurazione si basa sull'interferenza tra le radiazioni dei raggi X e il reticolo cristallino del campione. Le radiazioni, caratterizzate da una lunghezza d'onda che varia tra 10^{-9} e 10^{-12} m, vengono diffratte dal reticolo. La diffrazione si verifica quando l'impulso ondulatorio attraversa fenditure con dimensioni simili alla sua lunghezza d'onda. L'onda incidente cambierà direzione mentre si propaga attraverso la fenditura, gli estremi della fenditura agiranno come sorgenti di radiazioni sferiche, generando fenomeni di interferenza. Il risultato è la formazione di frange di diffrazione.

I cristalli, che consistono in sistemi periodici di atomi equidistanti e paralleli con una distanza interatomica dell'ordine di grandezza dell'Angstrom (10^{-10}m), interagiscono con i raggi X. Poiché la lunghezza d'onda dei raggi X è comparabile con la distanza interatomica, l'interazione tra la radiazione e il reticolo cristallino si manifesta principalmente come diffrazione, con ogni atomo agente come sorgente secondaria di radiazione, producendo uno scattering elastico [20].

La legge di Bragg è data da:

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

Questa correla la lunghezza d'onda della radiazione (λ) con la distanza interplanare (d) attraverso l'angolo di diffrazione (θ); m è un numero intero positivo.

Di solito, i diffrattometri a raggi X si basano sullo schema Bragg-Mentano.

Durante i test, la sorgente rimane statica mentre il campione e il rivelatore ruotano con una determinata frequenza angolare. Per monocromatizzare la radiazione incidente e eliminare alcune linee dello spettro dei raggi X, viene utilizzato un filtro al nichel.

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 sono determinate dalla cella primitiva, che rappresenta l'unità ripetitiva di dimensioni più piccole contenente solo un sito reticolare. Tipicamente, il cristallo viene descritto mediante la cella convenzionale, che ha un volume solitamente maggiore rispetto a quella primitiva e contiene più siti reticolari, ma è rappresentativa delle proprietà simmetriche del cristallo.

Dalla cella convenzionale del reticolo si derivano i piani cristallini, ciascuno definito univocamente da una terna di valori noti come indici di Miller (h , k , l). I piani paralleli formano una famiglia di piani, con proprietà cristallografiche identiche. L'ordine di diffrazione fondamentale è determinato dai piani con la terra di indici più bassa in una data direzione cristallografica, mentre gli ordini di diffrazione superiori sono definiti dai piani interposti fra i piani fondamentali.

Il diffrattogramma è il grafico risultante dalla prova di diffrazione ai raggi X, in cui viene tracciata l'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione. Ogni tipo di materiale è associato a un diffrattogramma caratteristico.

Utilizzando la relazione di Bragg, è possibile derivare le distanze interplanari dagli angoli di diffrazione e, conosciuti gli indici di Miller, è possibile ottenere i parametri di cella. Dalla prova si possono ottenere tre tipi di informazioni: la posizione angolare, l'intensità dei picchi e il profilo dei picchi. Le caratteristiche del campione che influenzano l'aspetto del diffrattogramma includono il grado di cristallinità (amorfo, semicristallino o cristallino), la rugosità superficiale (grossolana, fine, lucida) e la purezza.

La posizione dei picchi nei diffrattogrammi è strettamente legata alle distanze interplanari, che a loro volta dipendono dagli assi cristallografici. Questo rapporto è fondamentale per ottenere informazioni sulla struttura atomica del materiale in esame. L'intensità dei picchi, d'altra parte, offre dettagli sulla quantità di radiazione riflessa dalla struttura atomica del cristallo. La forma dei picchi, invece, è influenzata dalla morfologia dei cristalli e dall'estensione dei difetti presenti nella struttura cristallina. In sostanza, l'analisi dei picchi nei diffrattogrammi fornisce una ricca gamma di informazioni sulla struttura e sulla qualità cristallina del materiale.

Il processo di elaborazione del diffrattogramma prevede l'individuazione dei picchi nel grafico, con la raccolta delle relative terne; le distanze interplanari vengono quindi calcolate attraverso la relazione di Bragg. Successivamente, le intensità vengono normalizzate al 100% e le ampiezze a mezza altezza vengono

convertite in radianti. Attraverso il confronto con i modelli di diffrazione presenti nei database, è possibile identificare i materiali e i contaminanti presenti nel campione.

Una volta identificate le fasi, il software procede con l'ottenimento della struttura cristallina di ciascuna fase. Da questo modello viene generato uno spettro simulato che incorpora tutte le fasi identificate. Utilizzando il metodo Rietveld, il software pondera il contributo di ciascuna fase, fornendo una stima semi-quantitativa delle percentuali in peso di tutte le fasi con un errore approssimativo del 3-5%. Il metodo Rietveld crea un modello di diffrazione teorico basato sulla struttura cristallina e sulle informazioni strumentali e microstrutturali, il quale viene confrontato con i dati sperimentali. Il modello che presenta la minima differenza rispetto ai dati osservati viene selezionato utilizzando una procedura a minimi quadrati, variando i parametri [21].

L'apparato sperimentale 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.

3.3. Analisi con ICP-MS

La spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una tecnica analitica che combina la spettrometria di massa con il plasma accoppiato induttivamente.

Questa metodologia, nata negli anni '80 e diffusa rapidamente nell'ultimo trentennio, si distingue per la sua elevata sensibilità, consentendo la determinazione di varie sostanze inorganiche, metalliche e non metalliche, anche a concentrazioni dell'ordine di una parte per miliardo (ppm). È una tecnica ampiamente adottata in molti settori, tra cui geologia, bio-medicina, medicina, chimica e forense, grazie ai suoi numerosi vantaggi. Tra questi configurano la rapidità delle analisi, la capacità di rilevare tracce di sostanze di sostanze con limiti bassi, l'alta selettività, la precisione e l'accuratezza, nonché la possibilità di distinguere isotopi dello stesso elemento [22].

Il principio fondamentale dell'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) consiste nell'atomizzazione e ionizzazione del campione all'interno della torcia al plasma, seguite dalla successiva separazione degli ioni mediante uno spettrometro di massa, generalmente un quadruplo [22]. La combinazione di queste due componenti consente l'analisi accurata di campioni inorganici, fornendo una precisione e una sensibilità notevoli nella rilevazione di tracce di sostanze presenti nei campioni.

In Figura 24 è riportata la schematizzazione di uno strumento ICP-MS.

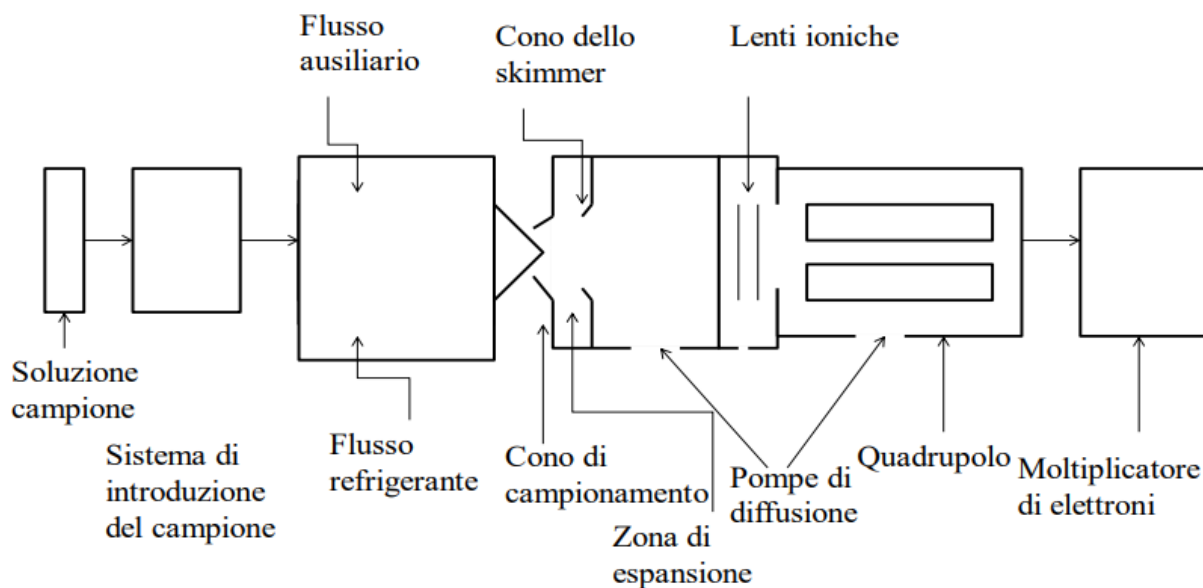


Figura 24. Schema di uno strumento ICP-MS [22]

L'introduzione del campione all'interno dello strumento rappresenta uno dei punti critici del processo di analisi. Il campione viene introdotto nell'apparecchio attraverso un sistema dedicato (nebulizzatore) che genera un aerosol da mescolare con il gas selezionato [22]. In Figura 25 è riportata un'immagine schematizzata del nebulizzatore.

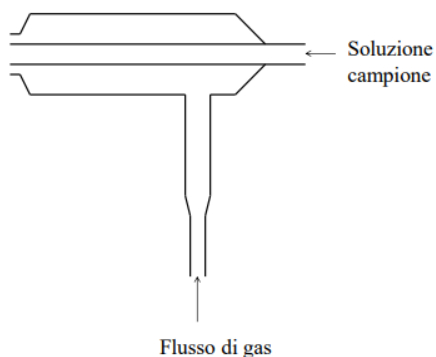


Figura 25. Immagine schematizzata di un nebulizzatore [22]

Il flusso risultante fuoriesce dal condotto e penetra nella torcia al plasma, che è una componente fondamentale della strumentazione ICP-MS posizionata tra il nebulizzatore e il cono campionario, come si può vedere da Figura 26 [22].

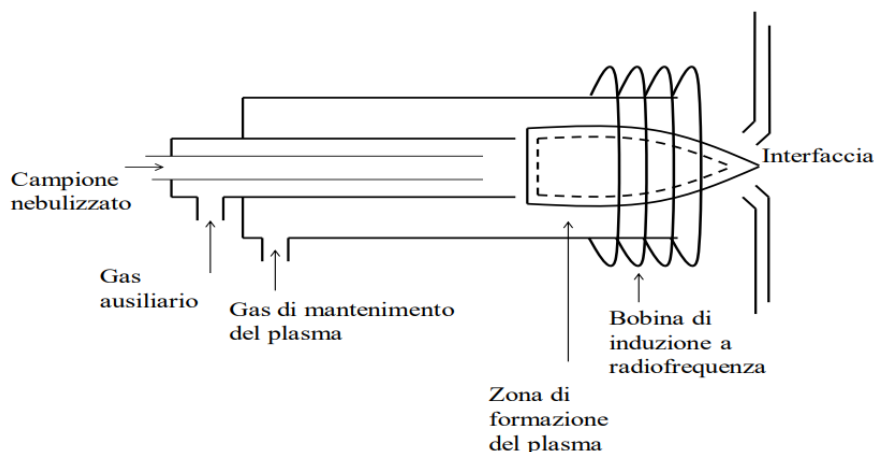


Figura 26. Immagine schematizzata di una torcia al plasma [22]

All'interno della torcia al plasma il campione subisce il processo di atomizzazione e ionizzazione. Gli ioni prodotti sono convogliati in un cono di campionamento in nichel con aspirazione differenziale, caratterizzato al centro da un piccolo orificio con un diametro inferiore a 1 mm [22].

Successivamente il plasma si raffredda bruscamente a causa della rapida diminuzione di pressione, passando dall'atmosfera presente nella torcia al plasma a quella della zona di espansione, mantenuta a circa 1 torr grazie a una pompa meccanica posta dopo il cono di campionamento. Il campione, dunque, raggiunge il cono dello skimmer in una zona dotata di una pompa turbomolecolare che mantiene una pressione dell'ordine di 10^{-6} Torr. Il cono, fungendo da scrematore separa i cationi dalle altre specie formatesi nel plasma applicando un potenziale negativo. Questi ioni vengono quindi focalizzati sull'orificio d'ingresso del quadrupolo grazie a lenti ioniche magnetiche [22].

L'accoppiamento tra la torcia e il quadrupolo, principalmente a causa delle diverse pressioni operative, rappresenta la fase più intricata e delicata del dispositivo ICP-MS. Il quadrupolo funge da analizzatore di massa ed è infine collegato a un moltiplicatore di elettroni, il quale amplifica il segnale da trasmettere a un personal computer [22].

3.4. Analisi della BET con il porosimetro

La misura dell'area superficiale specifica e della porosità di ciascun campione, considerati solidi porosi, si basa sull'adsorbimento fisico di gas. Nello specifico, è possibile calcolare l'area superficiale specifica e la distribuzione dimensionale dei pori a partire dalla misura del volume di gas che si adsorbe, in condizioni isoterme, a diverse pressioni parziali, e nella successiva applicazione di modelli opportuni [23].

Il gas solitamente impiegato per questo tipo di analisi è l'azoto. Questo, durante la prova condotta a temperatura pari alla sua temperatura di ebollizione (-196°C), si adsorbe sulla superficie delle porosità (sia esterne che interne) accessibili delle particelle, permettendo la costruzione dell'isoterma di adsorbimento del materiale [23].

Per il calcolo della superficie specifica è stato utilizzato il modello BET (Brunauer-Emmett-Teller), il quale prende il nome dei tre scienziati che pubblicarono l'equazione che descrive l'isoterma di adsorbimento dei gas in strati multimolecolari, riportata di seguito [23]:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)(p/p_0)]}$$

Dove:

- v è il volume misurato di gas adsorbito;
- v_m è il volume di gas che si adsorbe andando a formare uno strato monomolecolare completo;
- p è la pressione parziale del gas;
- p_0 è la tensione di vapore del gas alla temperatura in cui viene effettuata la misura;
- c è una costante legata al calore di adsorbimento del gas per il primo strato [23].

La teoria BET non è altro che una generalizzazione del modello di Langmuir riguardo l'adsorbimento multimolecolare. L'equazione dell'isoterma di Langmuir, ovvero dell'isoterma di adsorbimento di un gas con formazione di uno strato monomolecolare, è riportata di seguito in una forma arrangiata [23]:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

In questo modo è possibile ricavare il parametro v_m mediante interpolazione lineare. Dopo aver ricavato il volume di gas che forma uno strato monomolecolare sulla superficie del campione, è possibile risalire al numero di moli (numero di molecole dell'adsorbato). Conoscendo l'area che occupa una singola molecola di azoto (0,162 nm²), si può moltiplicare questo valore per il numero di molecole adsorbite che formano uno strato monomolecolare di gas, così da ottenere il valore di area superficiale. Per ottenere il valore di area superficiale specifica, basta dividere l'area superficiale per la massa del campione analizzato [23].

Dalla sperimentazione su un'ampia gamma di sistemi gas-solido si è scoperto che in natura esistono diverse isoterme di adsorbimento. Queste sono state classificate in sei famiglie dalla IUPAC, come mostrato in Figura 27.

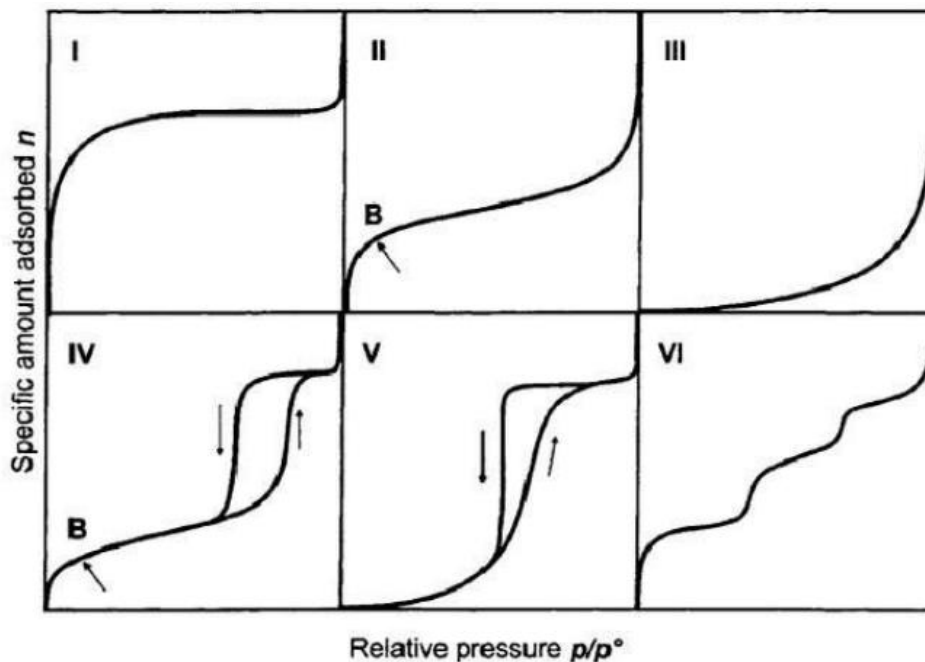


Figura 27. Classificazione IUPAC delle isoterme di adsorbimento [23]

Il metodo BET può essere applicato con successo alle isoterme di tipo II e IV, che si verificano per solidi non porosi o macroporosi (dimensioni pori maggiori di 50 nm) e per solidi mesoporosi (dimensioni pori tra 2nm e 50 nm). Ciò che accomuna le due isoterme è il loro andamento, ovvero il fatto di essere inizialmente concave rispetto all'asse x, poi più o meno lineari, ed infine convesse rispetto all'asse x. Questo indica la formazione di uno strato di adsorbato il cui spessore andrà crescendo con l'aumentare della pressione relativa. Il punto B, in particolare, indica il momento in cui la formazione del monostrato è completa e l'adsorbimento multistrato sta per cominciare. La differenza tra le due isoterme sta nel fatto che, mentre

per il tipo II la formazione del multistrato avviene progressivamente all'interno dei macropori, per il tipo IV la crescita sfocia, ad un certo punto, nella condensazione capillare, coinvolgendo inizialmente i mesopori più piccoli e man mano quelli più grandi [23].

Per quanto riguarda il calcolo del volume totale dei pori, invece, è possibile ottenere una stima ragionevole della porosità specifica del materiale, partendo dalla quantità di gas adsorbito alla pressione relativa di 0,97, assumendo che la fase adsorbita abbia la stessa densità della fase liquida alla temperatura di adsorbimento. Inoltre, si assume che tutti i micropori e i mesopori non siano stati riempiti del tutto, ma solo fino a una certa dimensione. Questa può variare in base alle caratteristiche dell'adsorbente, ma deve essere comunque inferiore ai 100 nm [23].

La distribuzione dei pori viene calcolata con il metodo empirico BJH (Barret, Joyner, Halenda), il quale assume che i pori siano cilindrici e che al loro interno ci sia uno strato multimolecolare di gas adsorbito alle pareti, di spessore t , e un volume di liquido di riempimento formato per condensazione capillare, di raggio r_k (Figura 28) [23].

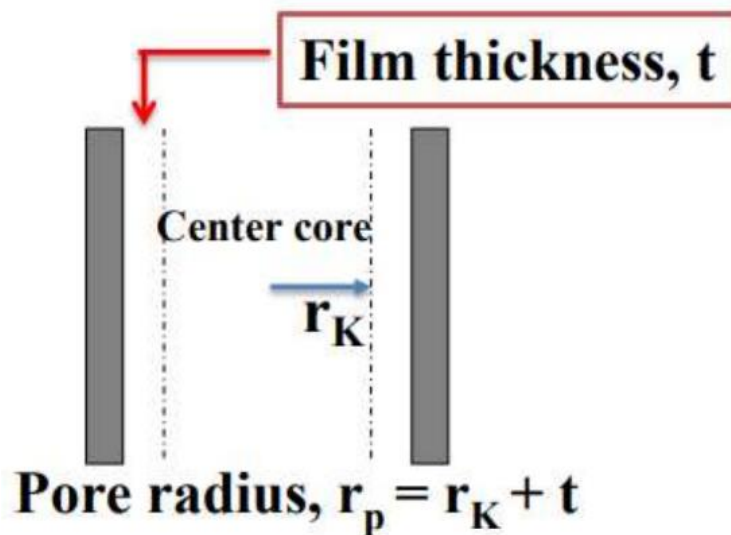


Figura 28. Modello schematico del metodo BJH [23]

Sia lo spessore t del multistrato di gas adsorbito, che il raggio r_k del cilindro di azoto liquido possono essere calcolati a partire dall'isoterma sperimentale. Lo spessore t si ricava a partire dall'equazione di Halsey, mentre il raggio r_k dalla legge di Kelvin in una forma valida esclusivamente per l'azoto [23].

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \log(p^0/p)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$r_k = \frac{4,15}{\log(p^0/p)}$$

Noti questi valori, il raggio del poro è dato dalla somma dei due [23].

Il calcolo dell'area e del volume dei micropori viene fatto utilizzando il metodo del t-plot, con lo spessore di gas adsorbito t ricavato dall'equazione di Harkins-Jura riportata di seguito:

$$t = \left[\frac{13,99}{0,0034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right]^{0,5}$$

Se i valori sperimentali di volume adsorbito ad una determinata pressione relativa riportati in funzione dello spessore statistico si distribuiscono per formare una retta che non passa per l'origine, allora è possibile ricavare il volume dei micropori dal valore di intercetta della retta e l'area della superficie esterna, data dalla somma delle aree dei mesopori e macropori, dalla pendenza della stessa retta. Una volta nota l'area esterna, l'area dei micropori è data dalla differenza rispetto all'area BET [23].

3.5. Prove di assorbimento

Le prove di assorbimento, effettuate all'interno del laboratorio chimico presente nel Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente, Territorio e Infrastrutture del Politecnico di Torino, costituiscono l'attività principale della seguente Tesi. Queste sono state effettuate su campioni di calce idrata e di bicarbonato di sodio per verificare la loro capacità di assorbire l'acido cloridrico a diverse temperature (40°C e 150°C).

La sperimentazione prevede l'introduzione di una miscela concentrata di acido cloridrico a 548 ppm all'interno di un reattore, concepito in modo tale da operare come un reattore CSTR (Continuous-flow Stirred Tank Reactor, ovvero "reattore continuo a serbatoio agitato"). Il reattore contiene 3 g di campione da testare, disposto in modo da formare uno strato di circa 5 mm. Così facendo, il gas entra in contatto con il materiale sorbente, reagendo con esso. La frazione di HCl che non reagisce con il campione viene successivamente condotta a un assorbitore composto da 100 ml di acqua ultrapura.

Le prove vengono condotte a una pressione di 20 mbar, con una velocità di flusso di 0,3 m/s. la durata delle prove è stata fissata a 30 minuti, con prelievi effettuati a 10 e 20 minuti.

Al fine di determinare l'efficienza dell'assorbitore, sono state condotte prove "a vuoto", ovvero senza la presenza del campione. Sono stati tenuti in considerazione valori medi di efficienza a 10, 20 e 30 minuti.

L'accumulo nel tempo di cloro nel reattore è dato dalla seguente equazione:

$$\frac{dN}{dt} = F_i - F_u$$

Dove N è il numero di moli della specie di cloro, F_i è il flusso molare in entrata e F_u è il flusso molare in uscita.

Poiché le prove sono state effettuate a temperatura e flusso costante, la precedente equazione diventa:

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

Dove M è la massa della specie di cloro, q_i è il flusso in entrata e q_u è il flusso in uscita.

Andando ad integrare, 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 quella uscente M_u :

$$M = M_i - M_u$$

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

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

In Figura 29 è possibile osservare uno schema semplificato del processo, in cui sono evidenziati i 5 punti (a, b, c, d, e) usati per semplificare la descrizione dei calcoli fatti per determinare la massa accumulata dal campione al termine della prova.

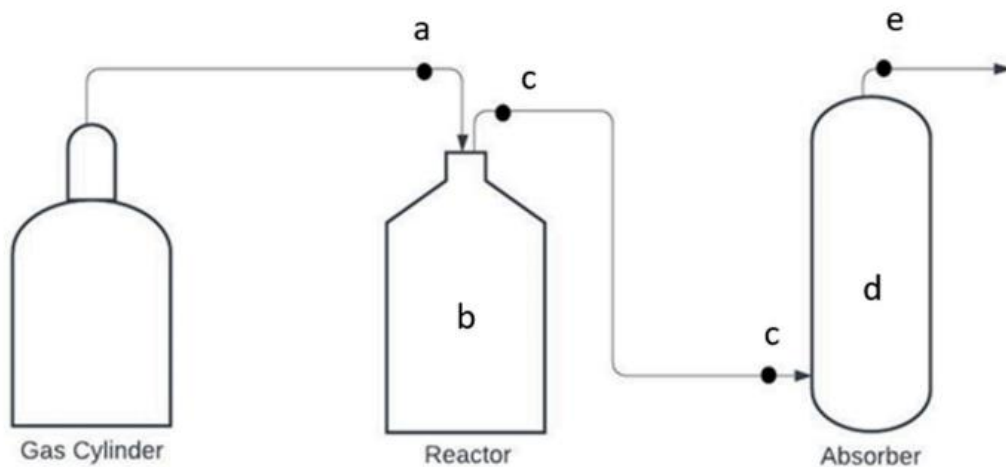


Figura 29. Schema semplificato del processo [24]

Al termine di ogni prova si ha l'estrazione, con una siringa, di 2,5 ml di soluzione presente nell'assorbitore e si va ad inserire all'interno del cromatografo ionico. Quest'ultimo fornisce una misura della concentrazione di cloruri assorbita dalla colonna d'acqua (C_d), che moltiplicata per il volume della soluzione (V_d) permette di ottenere il valore di massa di cloro assorbita (M_d) a fine prova, come riportato dalla formula:

$$M_d = C_d \cdot V_d$$

Nota la massa assorbita (M_d) e l'efficienza dell'assorbitore (η), si può ottenere la massa di cloro in uscita dal sistema (M_e) e quella in entrata nell'assorbitore (M_c), che risulta essere uguale a quella in uscita dal reattore, a fine prova:

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

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

La massa in entrata nel reattore (M_a) al termine della durata della prova (Δt) a portata in massa (q) costante, è data da:

$$M_a = q \cdot \Delta t$$

Quindi, per determinare la massa assorbita (M_b) durante la prova, si sottrae la massa in uscita dal reattore alla massa in ingresso:

$$M_b = M_a - M_c$$

Le prove sono state svolte utilizzando un impianto in grado di simulare le condizioni di esercizio presenti in un sistema DSI (Duct Injection Sorbent) e i cui componenti sono:

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

In Figura 30 è possibile osservare un'immagine dell'impianto e dei suoi componenti.

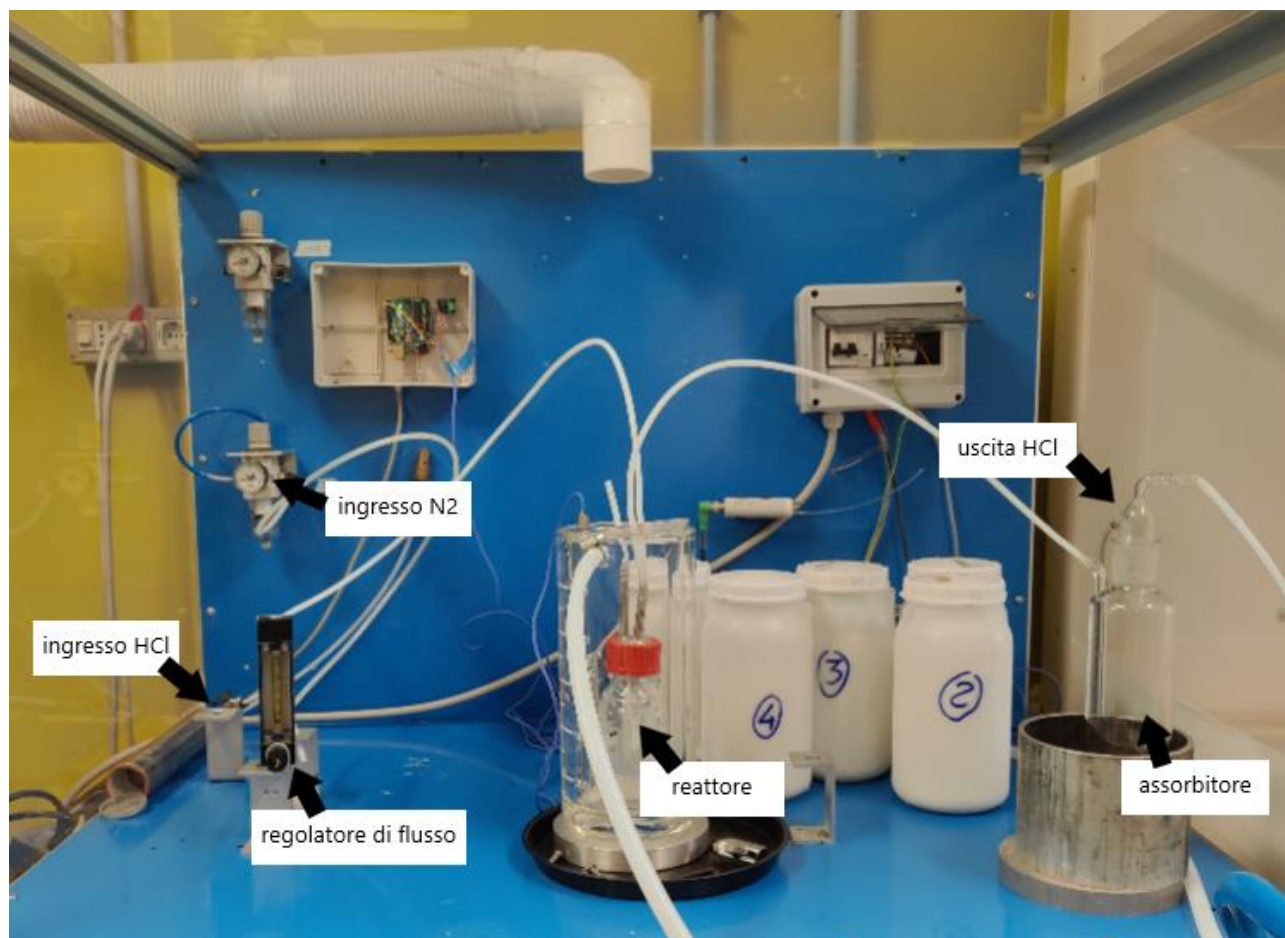


Figura 30. Impianto sperimentale realizzato in laboratorio

La configurazione scelta, ottenuta in seguito a diverse prove preliminari, comprende una linea di gas acido che porta il gas dalla bombola a un reattore, costituito da una bottiglia in vetro Duran. Successivamente, il gas in uscita dal reattore viene condotto all'interno di un assorbitore contenente 100 ml di acqua ultrapura.

È prevista anche una seconda linea in cui viene fatto defluire azoto (N_2) per qualche minuto tra una prova e un'altra per rimuovere eventuali residui generati dalle prove precedenti.

Per le prove a temperatura elevata è stato utilizzato un reattore in vetro Duran, con all'interno il campione, posto all'interno di una camera termica collegata ad uno scambiatore di calore.

Inoltre sono presenti un regolatore di pressione, a valle delle bombole, e un regolatore di flusso, per regolare la portata di gas in entrata nel reattore più agevolmente.

È stato anche inserito un sensore di temperatura all'interno del reattore, così da poter monitorare la temperatura durante la prova.

Sia la linea di gas acido, che quella di azoto, sono costituite da tubi in PTFE. Questo, infatti, permette di poter svolgere le prove ad alte temperature e, inoltre, risulta inerte ai gas acidi.

In Figura 31 si può osservare un'immagine schematica dell'impianto.

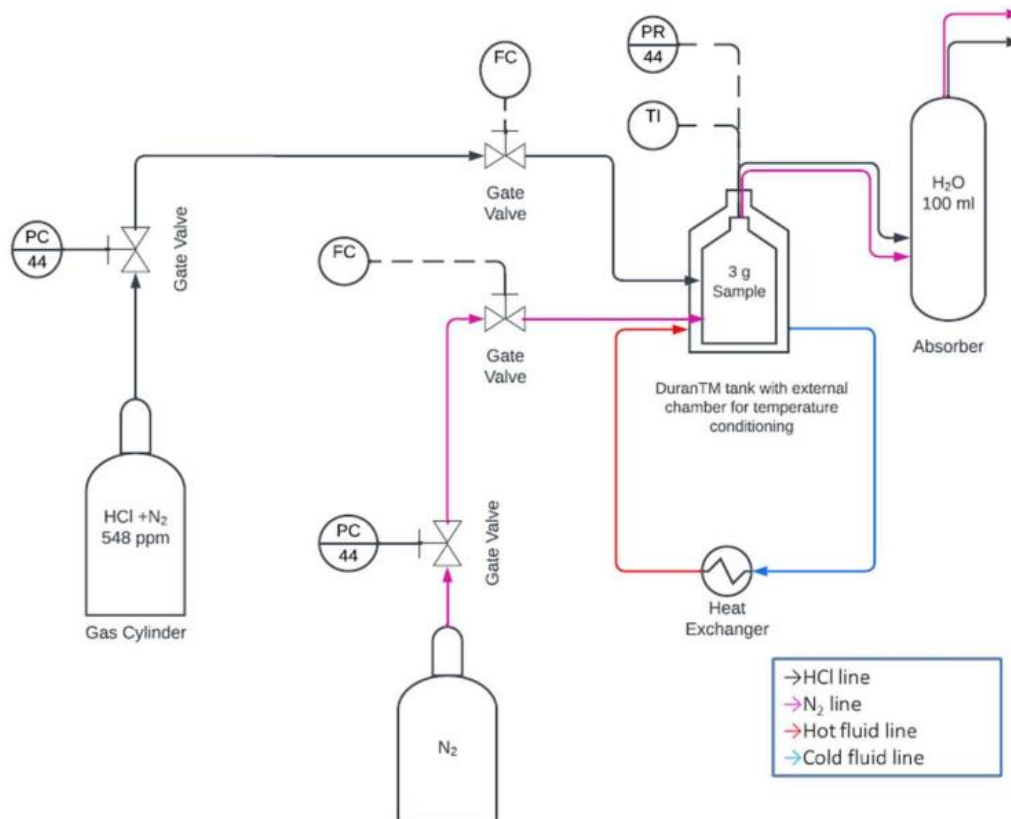


Figura 31. Schematizzazione impianto sperimentale [24]

4. Risultati prove e analisi di laboratorio

4.1. Risultati ottenuti dall'analisi al SEM

Le analisi al SEM sono state effettuate sui quattro campioni sia prima che dopo le prove di assorbimento.

I risultati di questo tipo di analisi consistono nell'acquisizione di immagini dei campioni a diversi ingrandimenti, così da poter valutare l'aspetto delle particelle a livello visivo. Inoltre, l'analisi al SEM, consente l'elaborazione degli spettri in cui vengono individuati i picchi relativi agli elementi presenti nel punto in cui viene svolta la microanalisi. Trattandosi di microanalisi di tipo puntuale non possono essere estese direttamente sull'intero campione e quindi risultano necessarie ulteriori prove che vadano a confermare i risultati ottenuti e permettano una maggiore caratterizzazione.

Lo strumento utilizzato consiste in un microscopio elettronico a scansione, con una sorgente termoionica in tungsteno, avente le seguenti caratteristiche:

- Diametro crossover $d_0 = 25 \mu\text{m}$;
- Variazione di energia massima di estrazione $\Delta E_{est} = 2 \text{ eV}$;
- Brillantezza = $2 \text{ Acm}^{-2}\text{srad}^{-1}$.

La preparazione del campione da sottoporre ad analisi SEM consiste nel prelevarne una quantità pari a 8 mg che viene miscelata in 100 ml di acetone e una goccia flocculante. Successivamente 10 ml della soluzione vengono filtrati su una membrana di Nylon con porosità di $0,45 \mu\text{m}$. Infine, il campione prelevato deve essere ricoperto da una polvere d'oro, così da essere risultare conduttivo.

4.1.1. Risultati analisi al SEM prima delle prove di assorbimento

Effettuare questo tipo di analisi prima delle prove di assorbimento, ha permesso di avere un'idea più chiara della natura dei vari campioni e un'interpretazione più completa delle prove di assorbimento stesse.

I campioni sottoposti alle prove sono quattro: Campione 1 (C1), presumibilmente calce idrata proveniente da un soggetto industriale che opera nel campo delle costruzioni; Campione 6 (C6), presumibilmente da calce idrata proveniente da un'impresa manifatturiera; Campione 7 (C7), proveniente anch'esso da un'impresa manifatturiera, ma presumibilmente bicarbonato di sodio; e Campione C9 (C9), bicarbonato di sodio puro già presente in laboratorio.

Campione 1

Il Campione 1, come già detto precedentemente, è costituito presumibilmente da calce idrata. Dall'acquisizione a basso ingrandimento, riportata in Figura 32, si individua visivamente la coesistenza di tre specie granulometriche (grani di grossa dimensione, di dimensione intermedia e particelle fini) distribuite omogeneamente su tutto il campionamento.

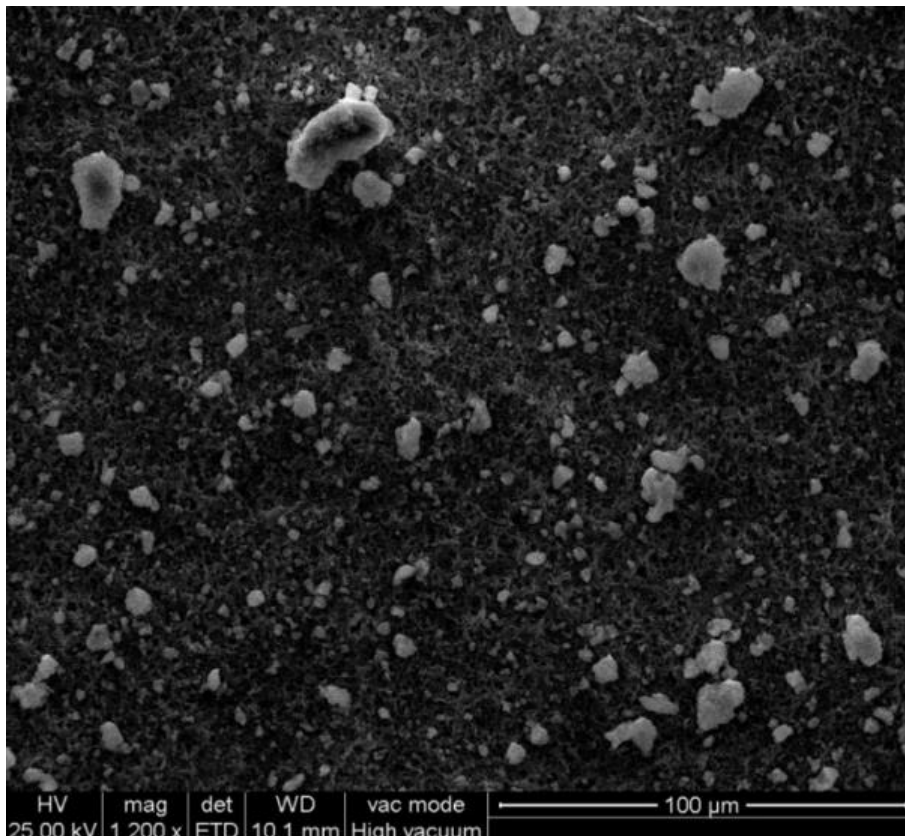


Figura 32. Acquisizione a basso ingrandimento di Campione 1

In Figura 33, invece, è riportato lo spettro relativo al grano più grossolano osservabile nella parte superiore di Figura 32. I risultati della microanalisi hanno indicato che il grano è costituito prevalentemente da calcio (Ca) e quindi può essere visto come un grano di calcio puro.

Label A:

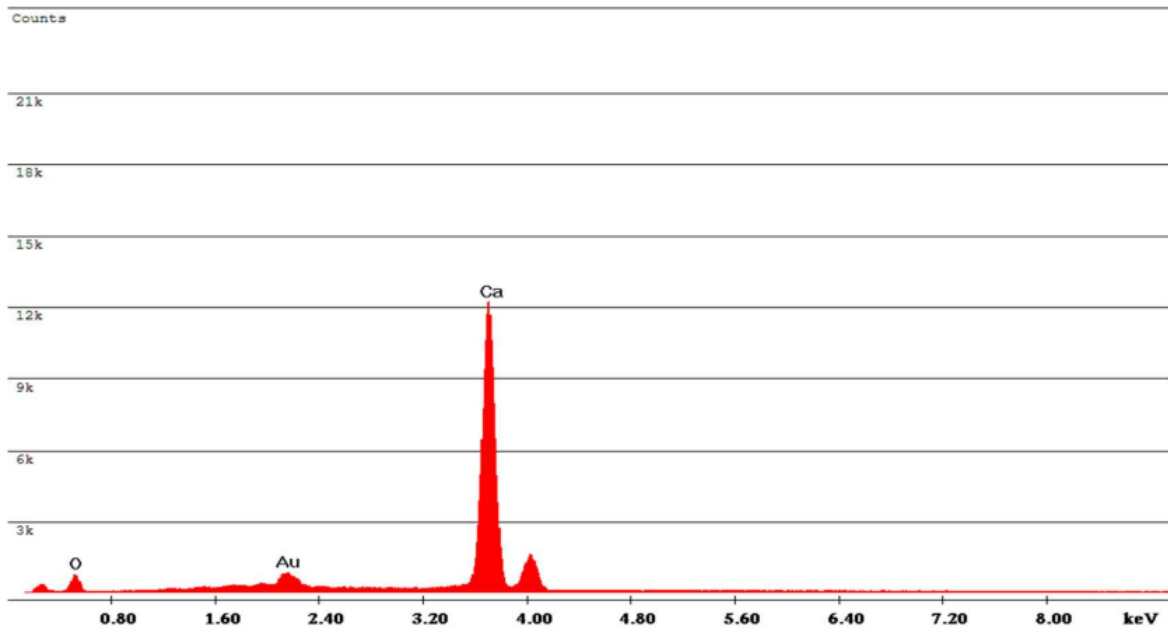


Figura 33. Spettro relativo al grano più grossolano di C1

I grani di dimensione intermedia, invece, si presentano sia con superficie liscia, come si può osservare in Figura 34, che con superficie ruvida, Figura 35.

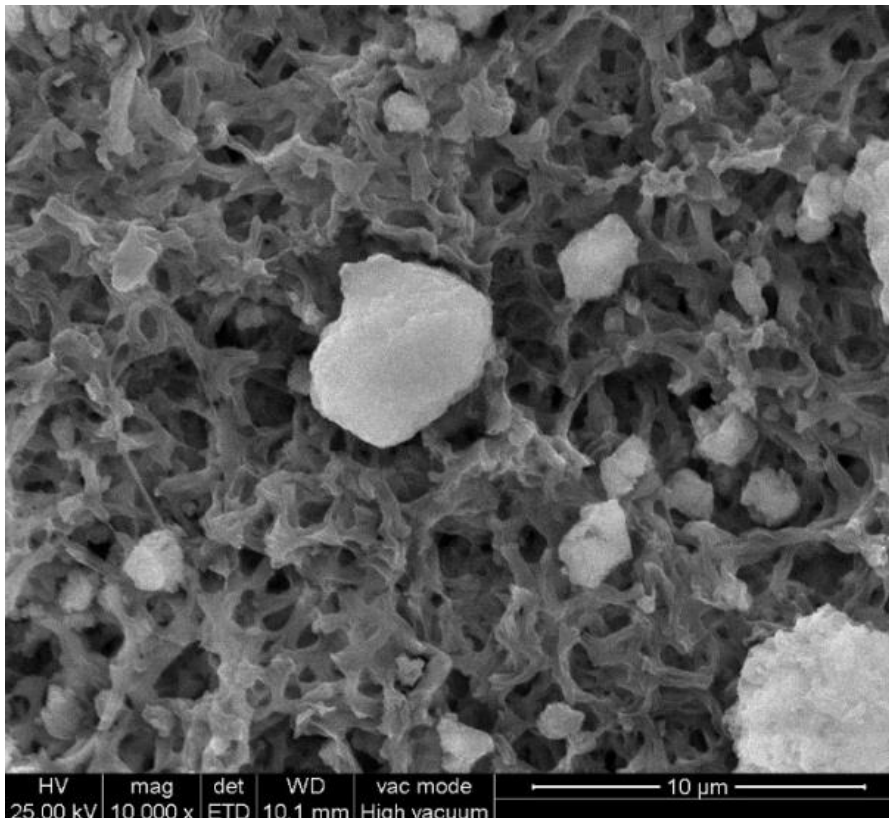


Figura 34. Alto ingrandimento di granulo intermedio liscio C1

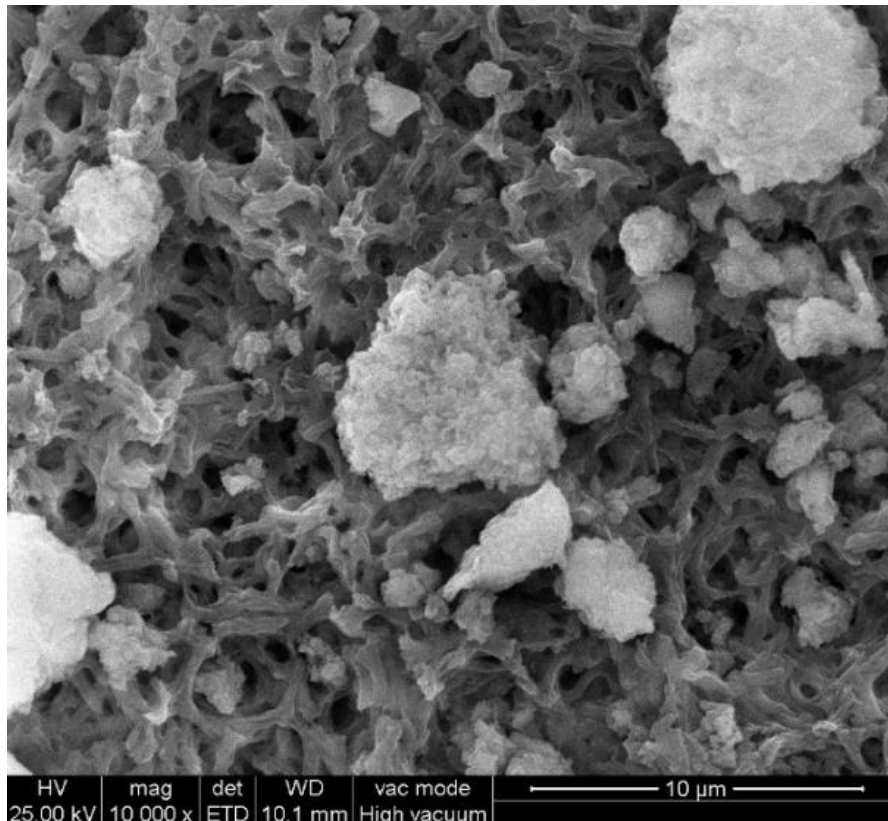


Figura 35. Alto ingrandimento di granulo intermedio ruvido C1

Entrambi gli spettri raffigurati in Figura 36 e Figura 37, mostrano la presenza di 4 picchi principali in corrispondenza di carbonio (C), ossigeno (O), oro (Au) e calcio (Ca). Il grano ruvido risulta avere un picco maggiore di carbonio, ma questo è probabilmente dovuto al supporto necessario per preparare il campione alla prova, costituito da materiale organico. Anche il picco relativo all'oro, in entrambi i casi, non sta ad indicare un elemento che costituisce il campione, ma è dovuto all'aggiunta di questo per rendere il materiale conduttivo. Entrambi i grani risultano essere costituiti dagli stessi elementi, nonostante il picco di carbonio risulti essere più evidente per il grano ruvido. La presenza di picchi di Ca, C e O, valutando il loro rapporto d'intensità, lascia pensare che potrebbe trattarsi di idrossido di calcio (Ca(OH)_2) o di carbonato di calcio (CaCO_3). La superficie liscia potrebbe essere dovuta ad un taglio subito dal grano.

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO\24-mag_23\grano liscio.spc

Label A:

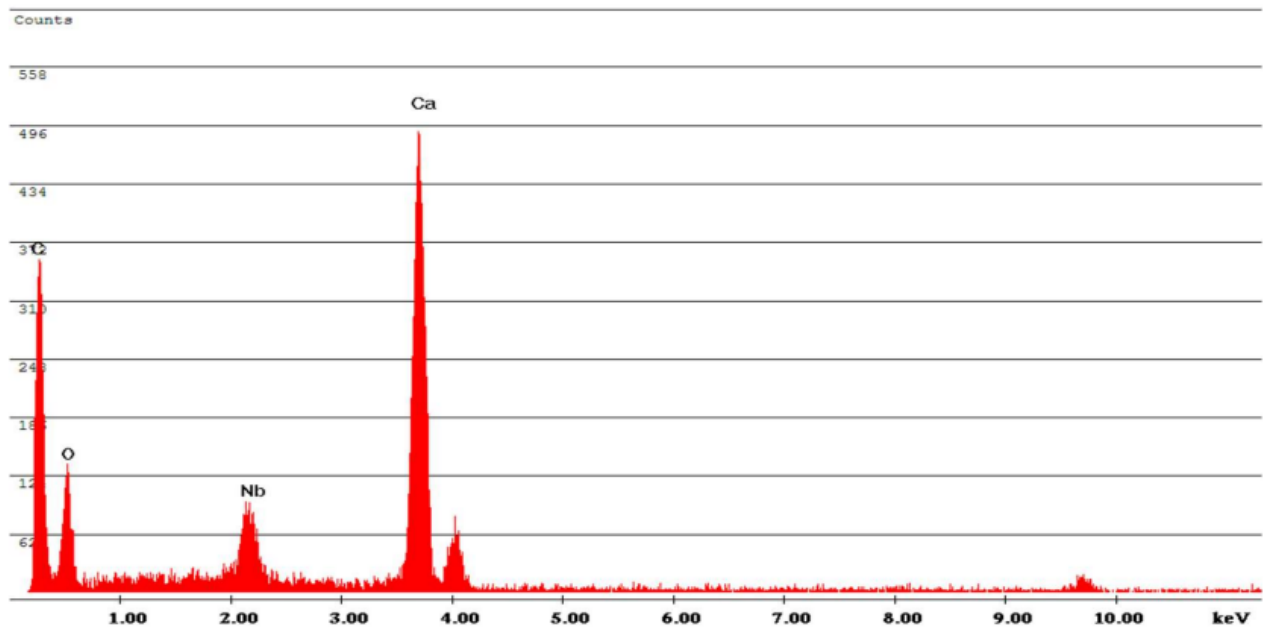


Figura 36. Spettro relativo al grano intermedio liscio di C1

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO\24-mag_23\C1_granoruvido.spc

Label A:

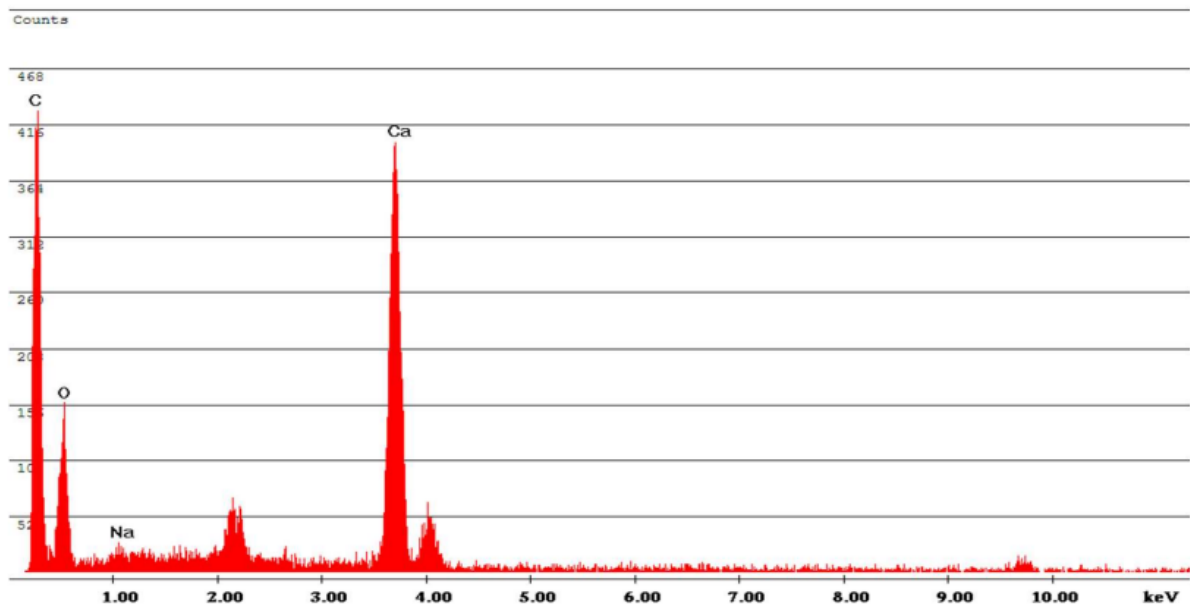


Figura 37. Spettro relativo al grano intermedio ruvido di C1

Campione 6

Come C1, anche il Campione 6 è costituito presumibilmente da calce idrata.

Anche in questo caso, dall'acquisizione a basso ingrandimento riportata in Figura 38, si può osservare la presenza di grani di diverse dimensioni, la cui distribuzione risulta essere più omogenea rispetto al C1. Inoltre, si può notare come alcuni di questi risultino avere una superficie ruvida (un esempio è dato dal grano di grandi dimensioni posizionato in alto nell'immagine), mentre altri presentano una superficie liscia (come è possibile osservare dai grani di dimensioni intermedie presenti al centro dell'immagine).

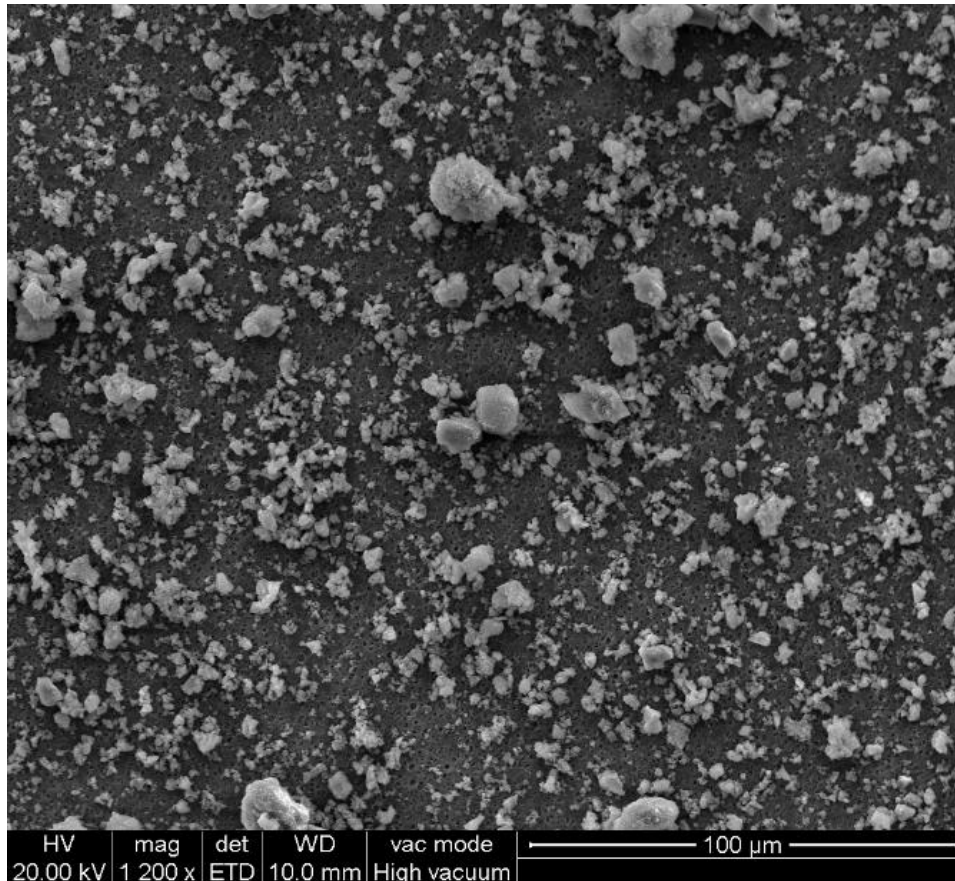


Figura 38. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 6

In Figura 39 è riportata la microanalisi effettuata sul grano intermedio, dalla superficie liscia, al centro di Figura 38. Da questa si può osservare come, nonostante la presenza di un piccolo picco di ossigeno, l'elemento principale risulti essere il calcio. Quindi è più probabile che si tratti di un grano di calcio puro.

Label A:

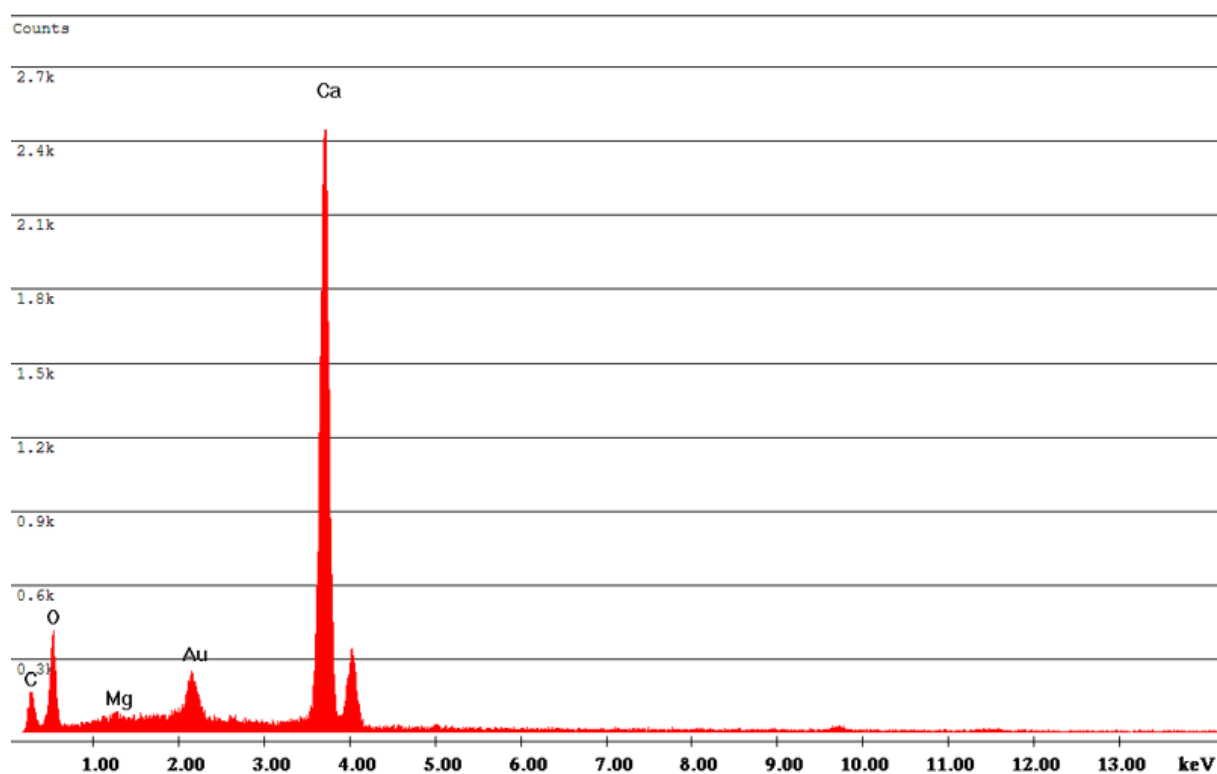


Figura 39. Spettro relativo ad un grano di dimensioni intermedie e superficie liscia di C6

Dall'analisi effettuata su un altro grano, di cui un'immagine è riportata in Figura 40, risulta essere presente un altro elemento, ovvero il magnesio. La presenza di magnesio è dovuta alla roccia madre da cui viene ricavato il materiale e di cui, in questo caso, non si è a conoscenza. Inoltre, la sua presenza potrebbe migliorare la resa di assorbimento a temperature elevate. Il grano cui si fa riferimento è osservabile al centro dell'acquisizione a basso ingrandimento in Figura 40.

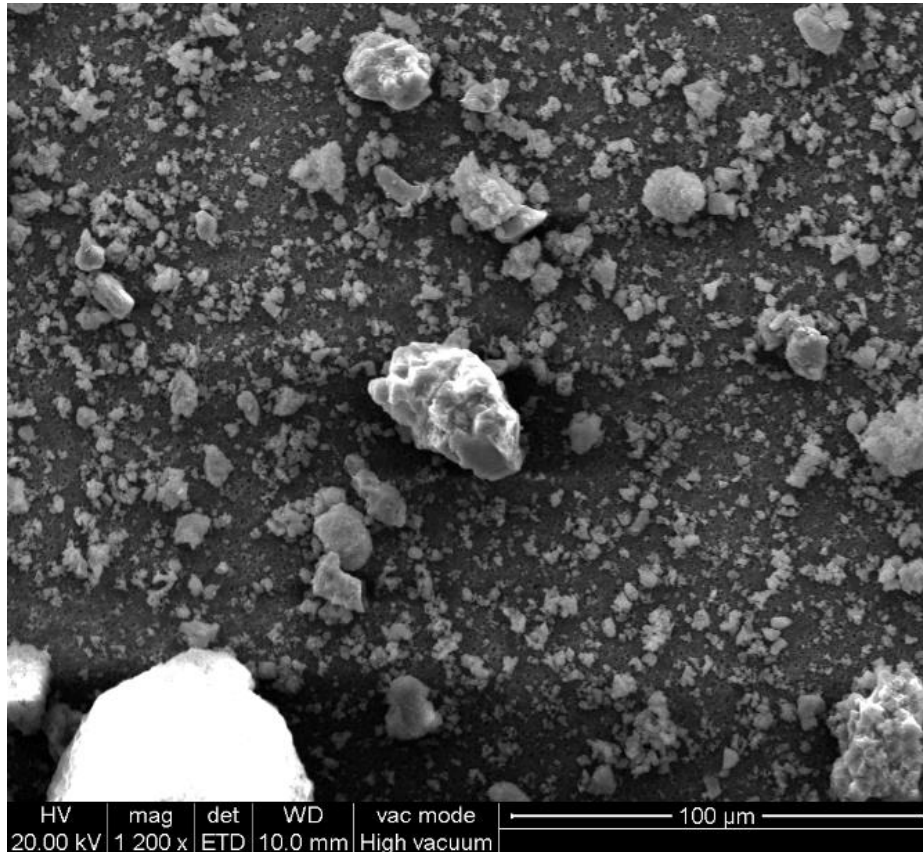


Figura 40. Acquisizione a basso ingrandimento C6, grano con magnesio

In Figura 41 è riportata la microanalisi del grano. Da questa si può notare la presenza di picchi principali di calcio, magnesio e ossigeno. Il magnesio potrebbe essere sotto forma di MgO o Mg(OH)_2 . Questo dipende dal tipo di lavorazione subito dal materiale, di cui però non si è a conoscenza. Quindi, gli elementi che potrebbero costituire questo grano potrebbero essere MgO , Mg(OH)_2 , CaO , Ca(OH)_2 .

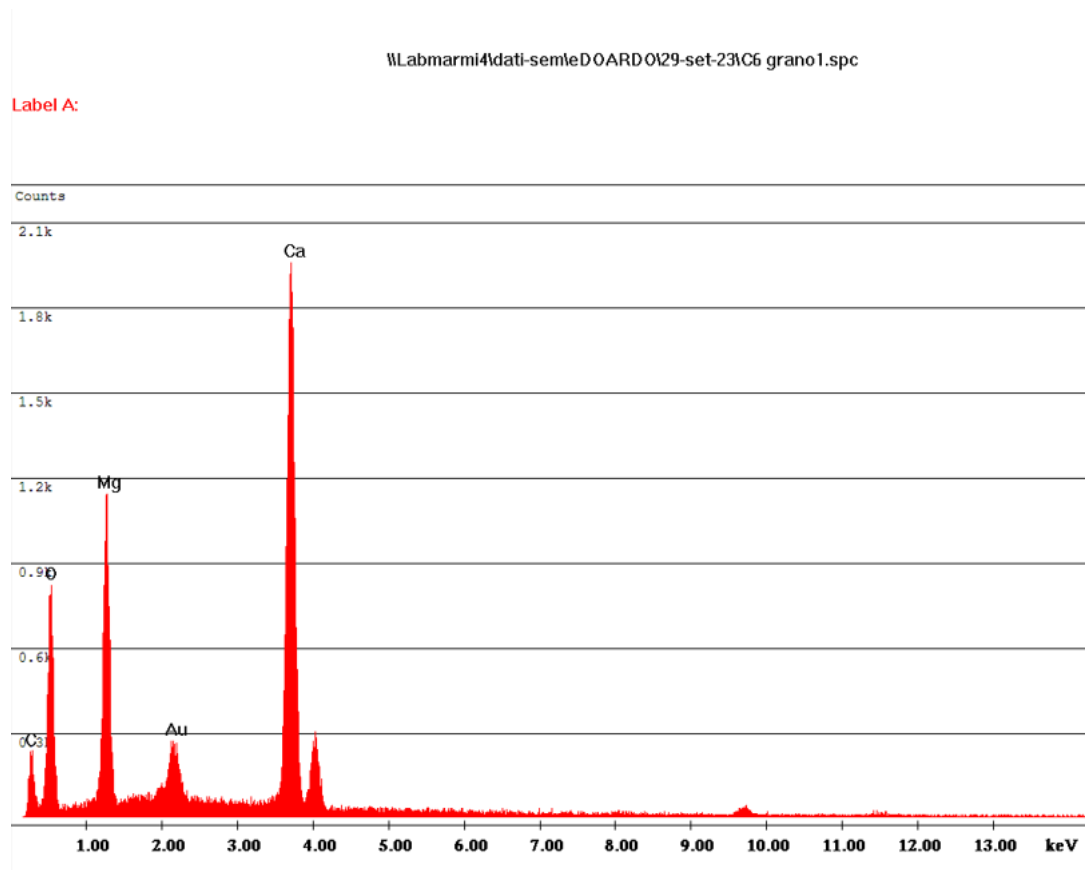


Figura 41. Spettro relativo ad un grano di grandi dimensioni di C6

Campione 7

Il Campione 7 è costituito presumibilmente da bicarbonato di sodio.

In Figura 42, dove è riportata un'acquisizione a basso ingrandimento, si può notare una distribuzione eterogenea dei grani rispetto ai campioni di calce idrata analizzati precedentemente. I grani risultano essere maggiormente dispersi nello spazio ed inoltre non si ha la presenza di particelle particolarmente fini. Le dimensioni sono grandi o intermedie e le forme assunte sono diverse. In particolare si può osservare la presenza di grani con una forma particolare (probabilmente dati dall'unione di più grani insieme) definita "a stella" (Figura 43). Anche in questo caso, una superficie più o meno liscia dei grani può dipendere dal taglio subito durante la lavorazione del materiale.

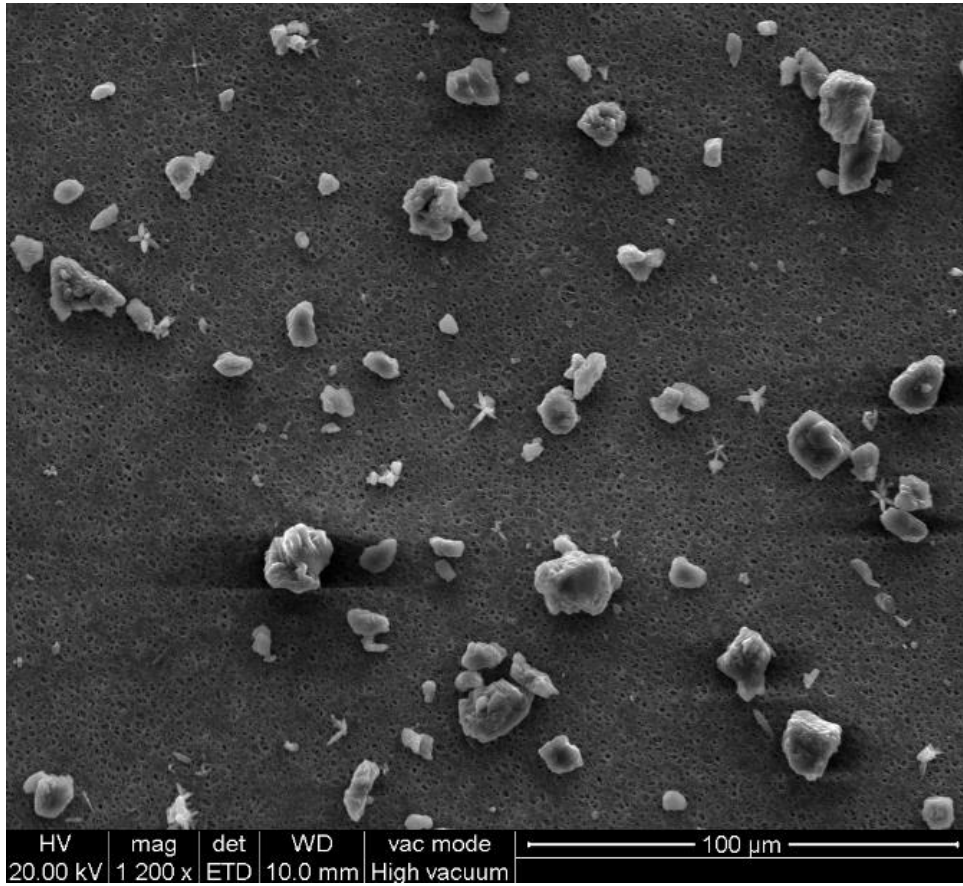


Figura 42. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 7

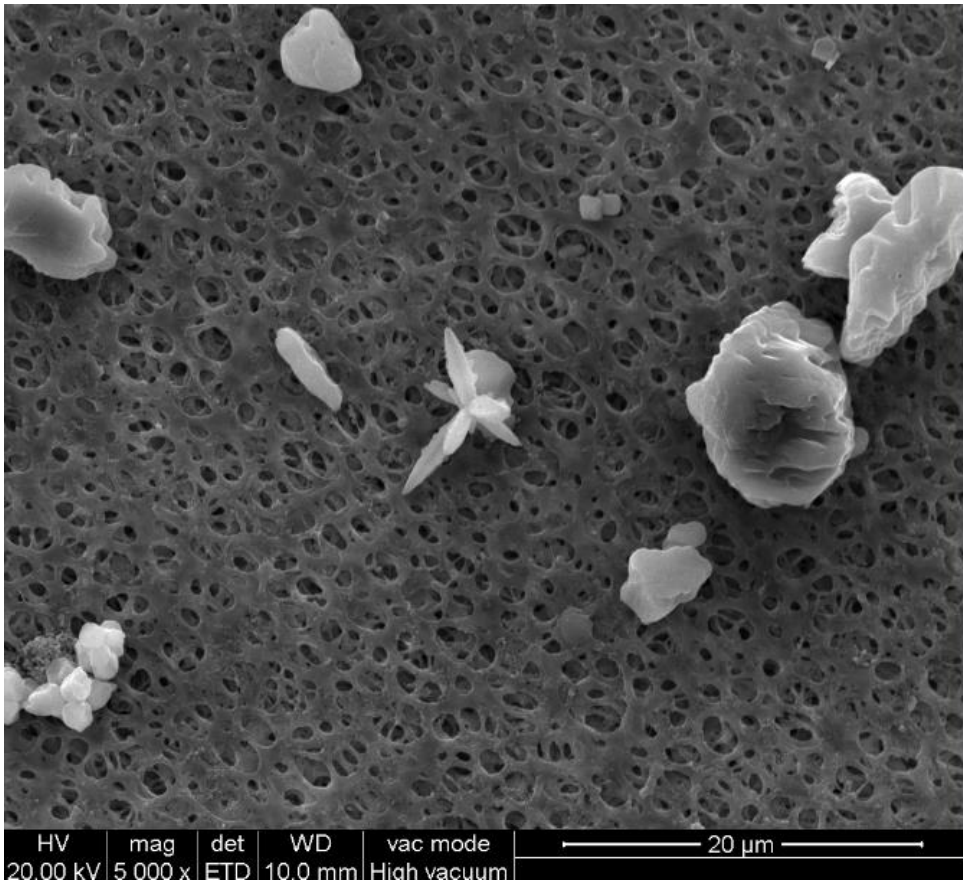


Figura 43. Acquisizione ad alto ingrandimento di un grano a stella (C7)

La microanalisi effettuata su di un grano di grandi dimensioni, riportata in Figura 44, mostra la presenza di due picchi elevati in corrispondenza del sodio (Na) e dell'ossigeno (O). Questo potrebbe trattarsi di bicarbonato di sodio (NaHCO_3).

In Figura 45, invece, si può osservare la microanalisi effettuata sul grano "a stella", dalla quale risulta la presenza di un picco di cloro (Cl), oltre a quello di sodio. Potrebbe trattarsi di NaCl non reagito con CaCO_3 durante il processo Solvay per la sintesi di bicarbonato di sodio.

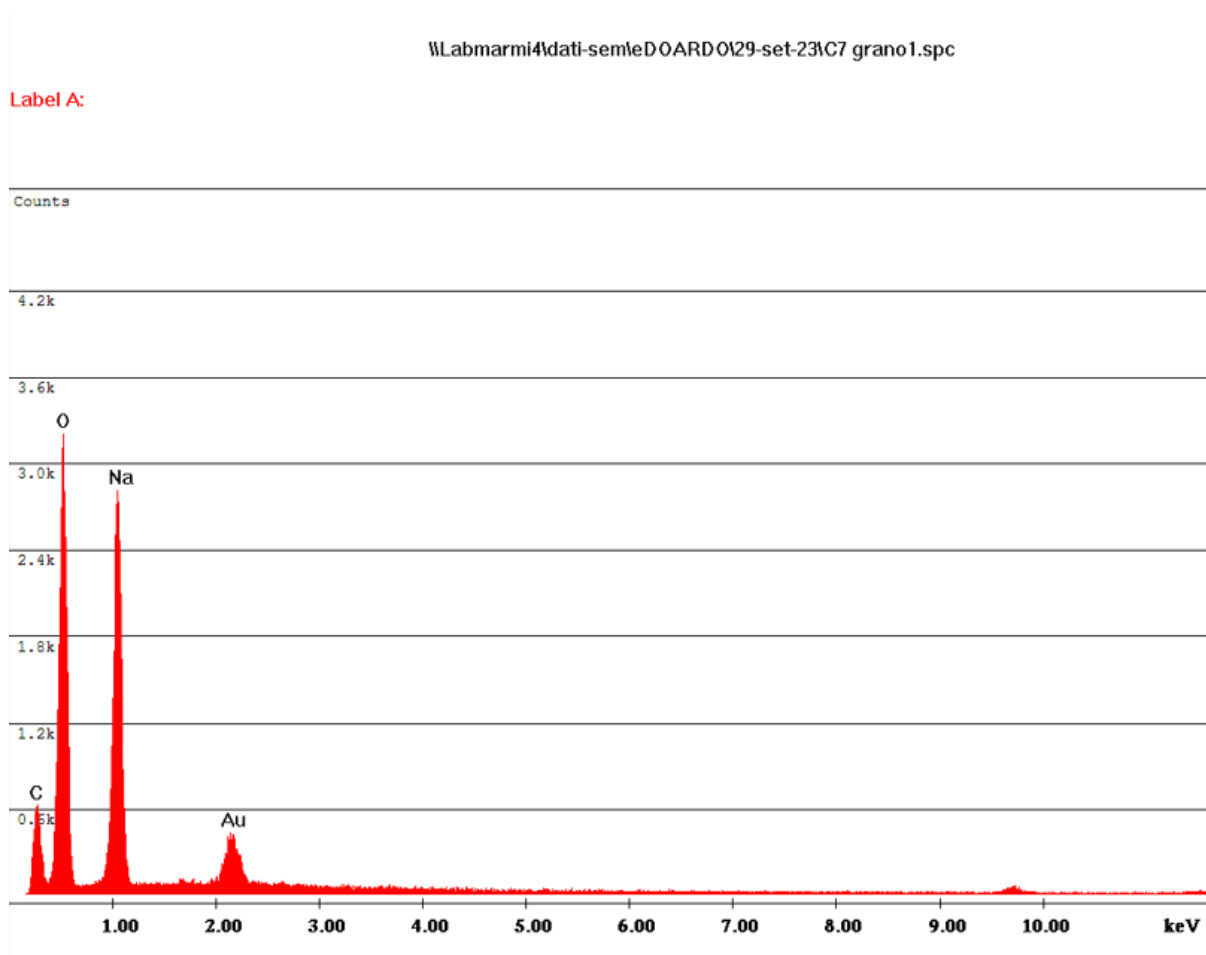


Figura 44. Spettro relativo ad un grano di grandi dimensioni di C7

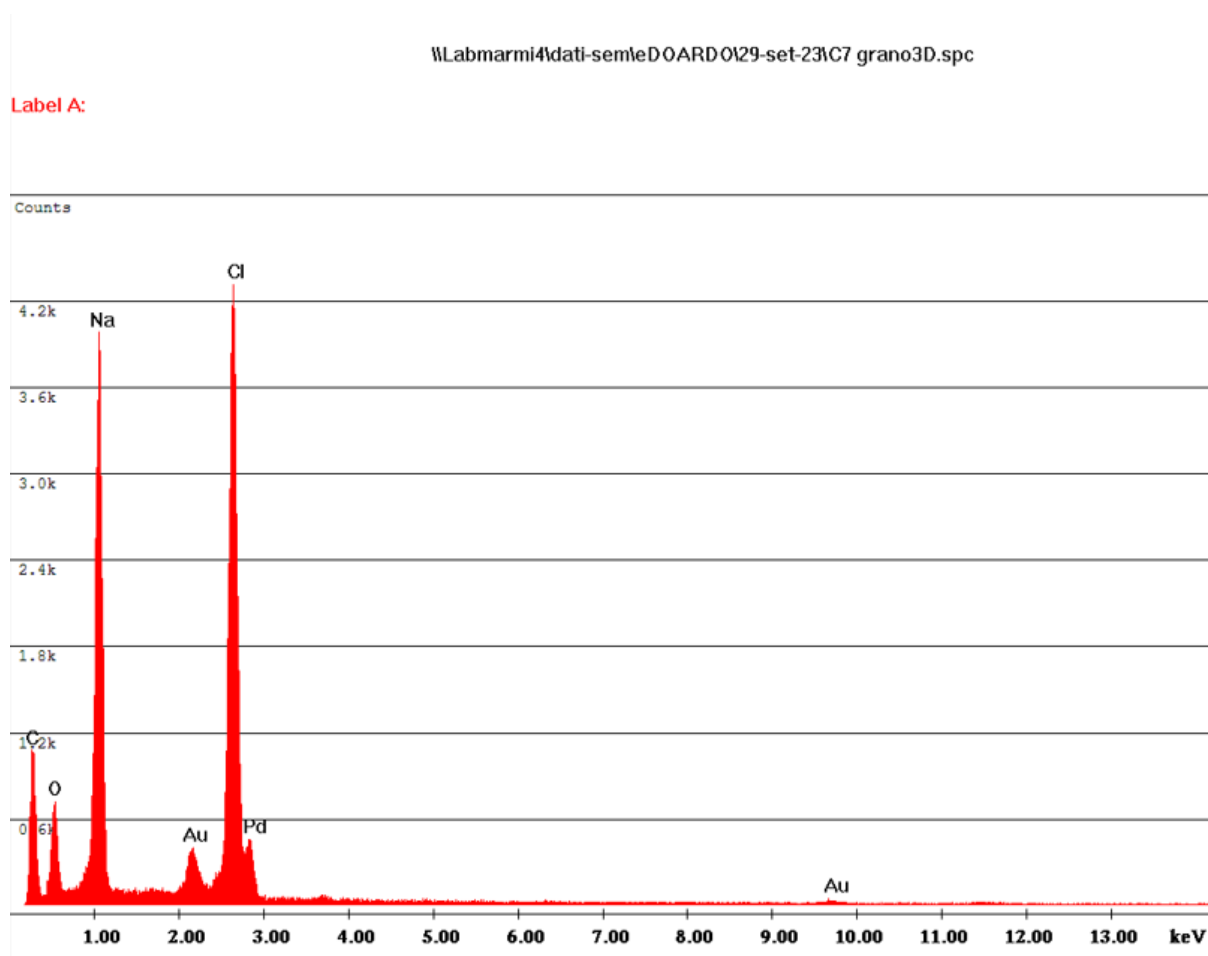


Figura 45. Spettro relativo ad un grano "a stella" di C7

Campione 9

Il Campione 9 è costituito presumibilmente da bicarbonato di sodio puro.

Da un'acquisizione a basso ingrandimento, Figura 46, si può osservare un'eterogeneità ancora maggiore rispetto a quanto visto per il Campione 7 (Figura 42). I grani risultano essere molto dispersi nello spazio, inoltre possono avere dimensioni molto diverse tra loro. La loro superficie sembra per lo più liscia. Anche in questo caso, non sono presenti polveri fini.

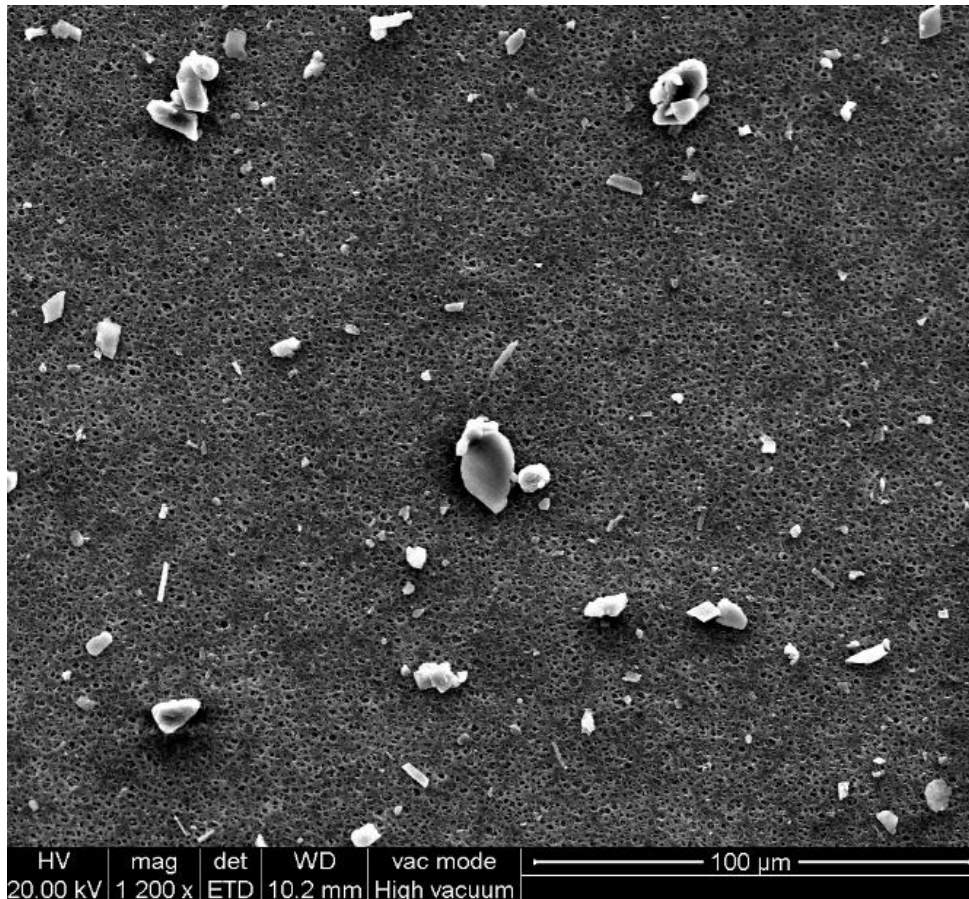


Figura 46. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 9

Da un'ulteriore acquisizione effettuata a più basso ingrandimento (Figura 47) risulta evidente la presenza di grani di dimensioni particolarmente grandi. Inoltre, si può osservare la presenza di particelle filamentose, probabilmente impurità, delle quali non è stata indagata la natura.

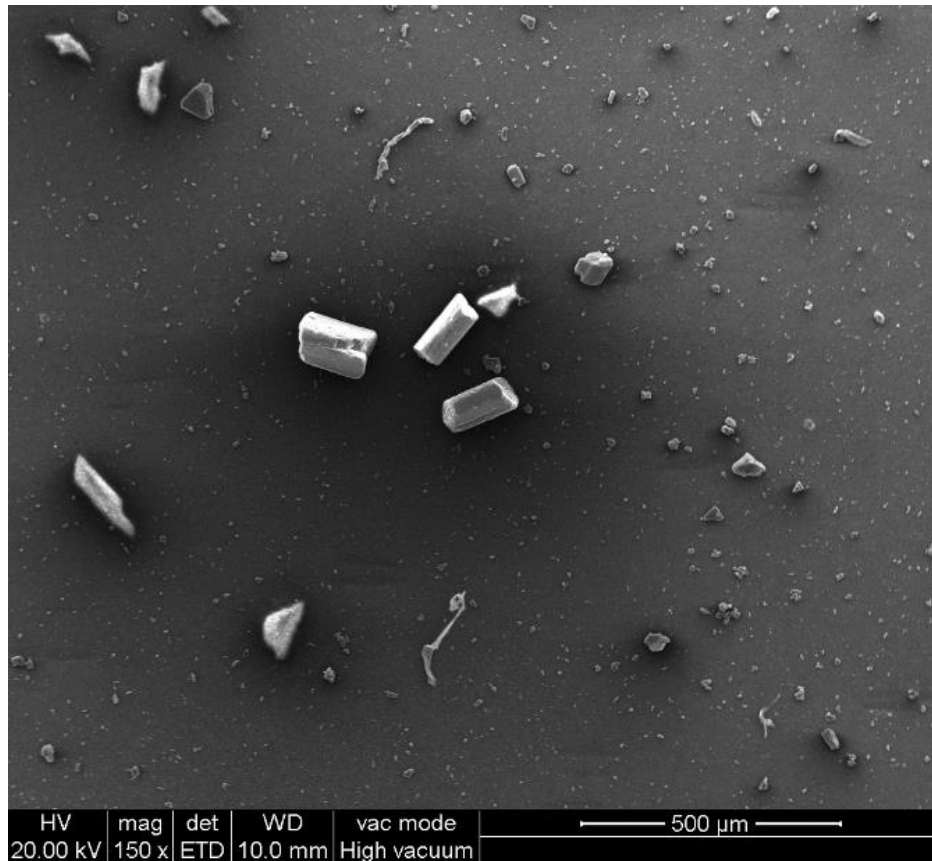


Figura 47. Acquisizione a più basso ingrandimento Campione 9

In Figura 48 è riportato lo spettro derivante dalla microanalisi effettuata su di un grano di dimensioni intermedie. Da questa si può osservare la presenza di tre picchi principali: ossigeno, sodio e carbonio. Si può dedurre, quindi, che si tratti di bicarbonato di sodio.

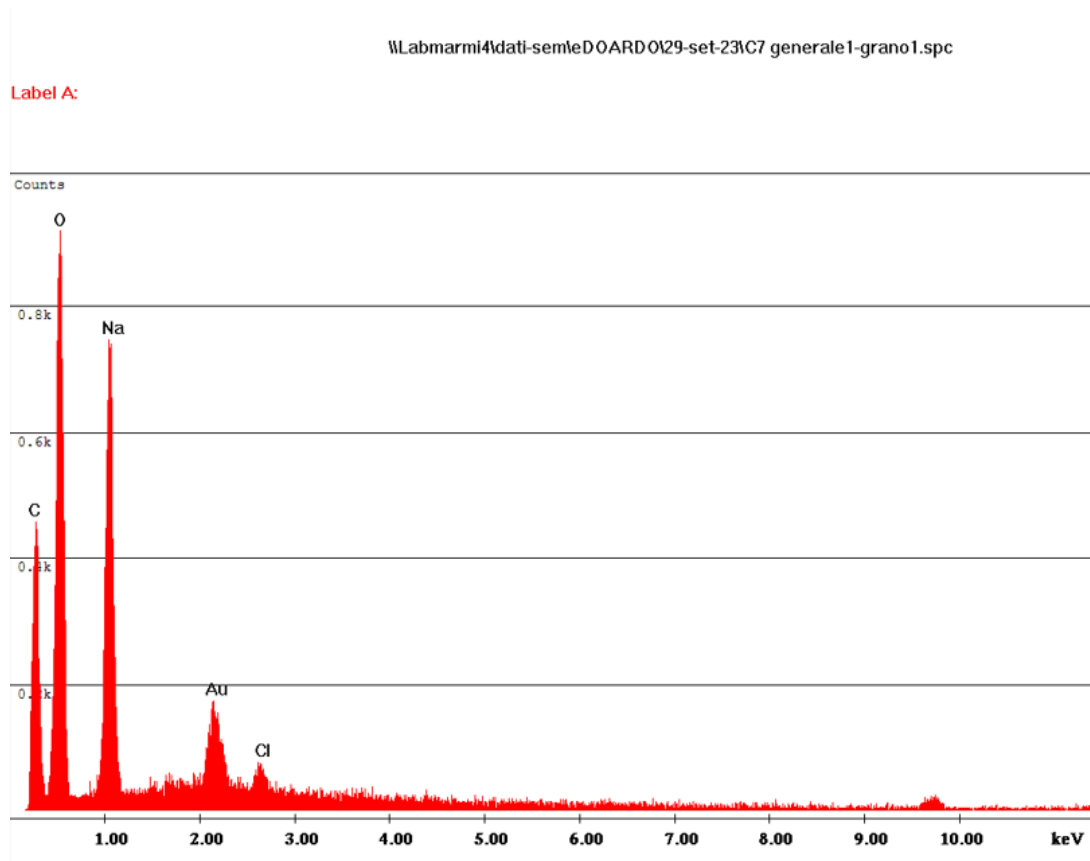


Figura 48. Spettro relativo ad un grano di dimensioni intermedie di C9

Successivamente, è stato individuato un grano di grandi dimensioni, di cui un'acquisizione ad alto ingrandimento è riportata in Figura 49. Questo presenta una superficie per lo più liscia e porosa. In Figura 50 è riportata lo spettro della microanalisi effettuata. Anche in questo caso i picchi principali risultano essere quelli di ossigeno, sodio e carbonio, con la differenza che il sodio risulta essere maggiore rispetto all'ossigeno.

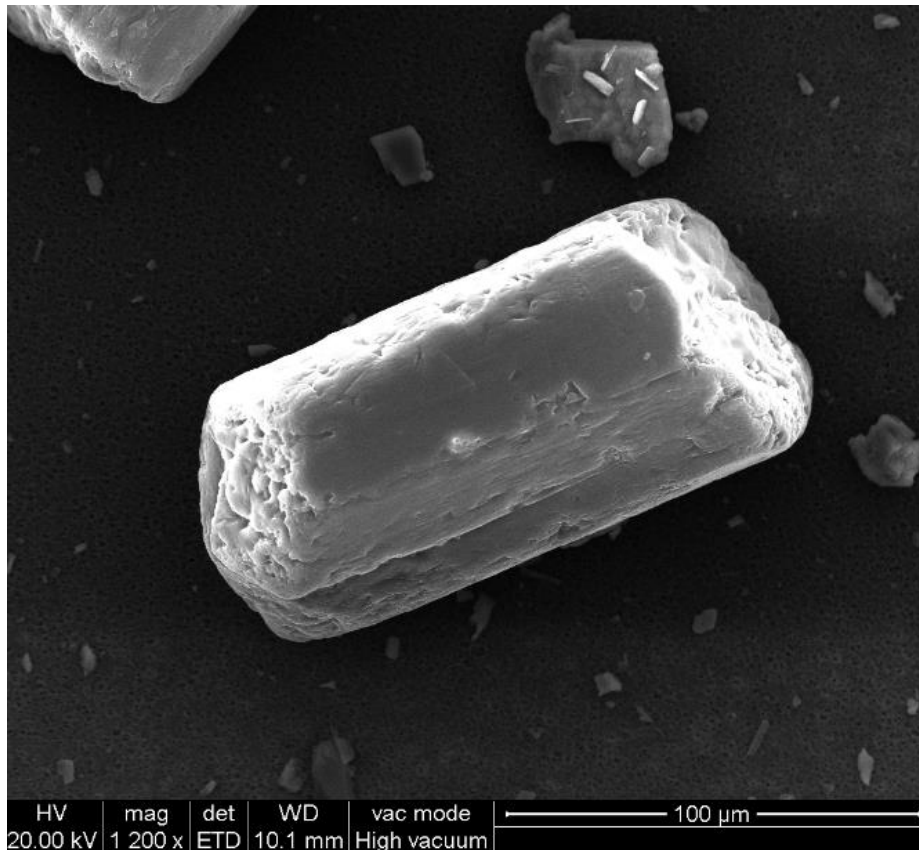


Figura 49. Acquisizione ad alto ingrandimento di grano di grandi dimensioni di C9

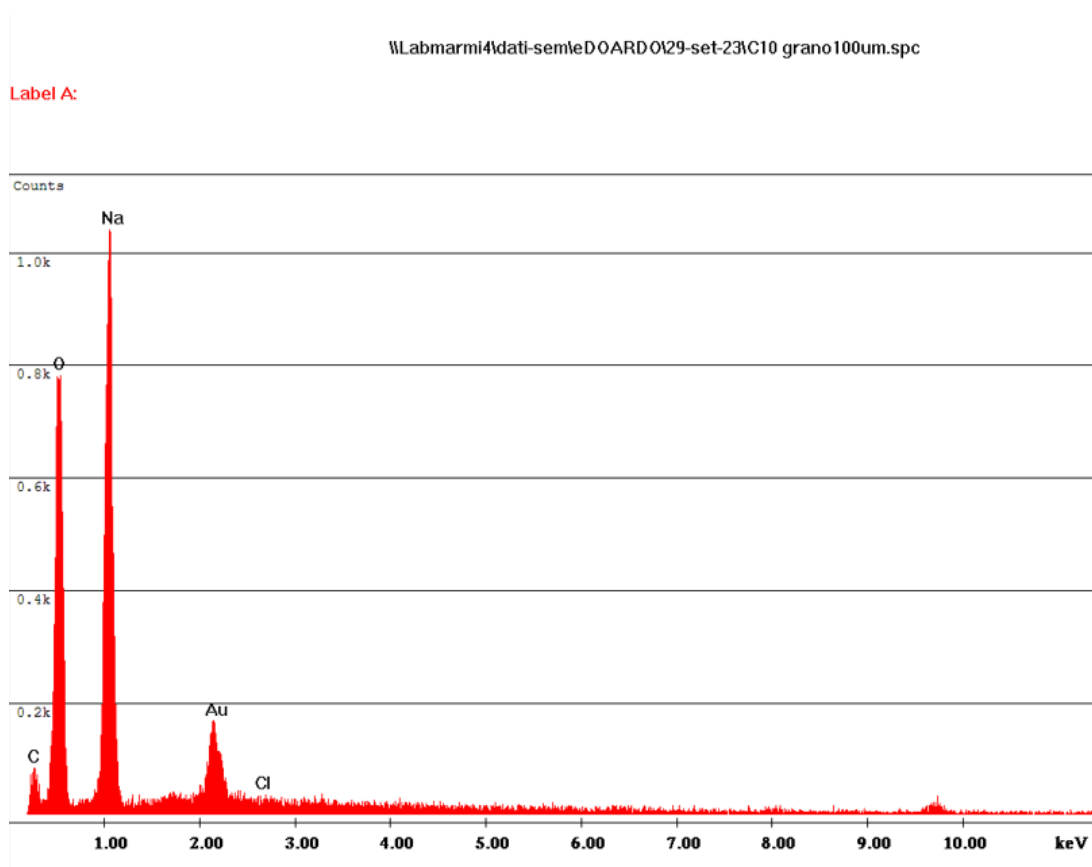


Figura 50. Spettro relativo ad un grano di grandi dimensioni di C9

4.1.2. Risultati analisi al SEM dopo le prove di assorbimento (150°C)

Una volta effettuate le prove di assorbimento a 150°C, i campioni sono stati conservati e rianalizzati al SEM per verificare la presenza o meno di differenze tra il prima e il dopo aver reagito.

Campione 1

A livello visivo, come riportato in Figura 51, il Campione 1 non mostra particolari differenze rispetto al suo aspetto prima della prova di assorbimento.

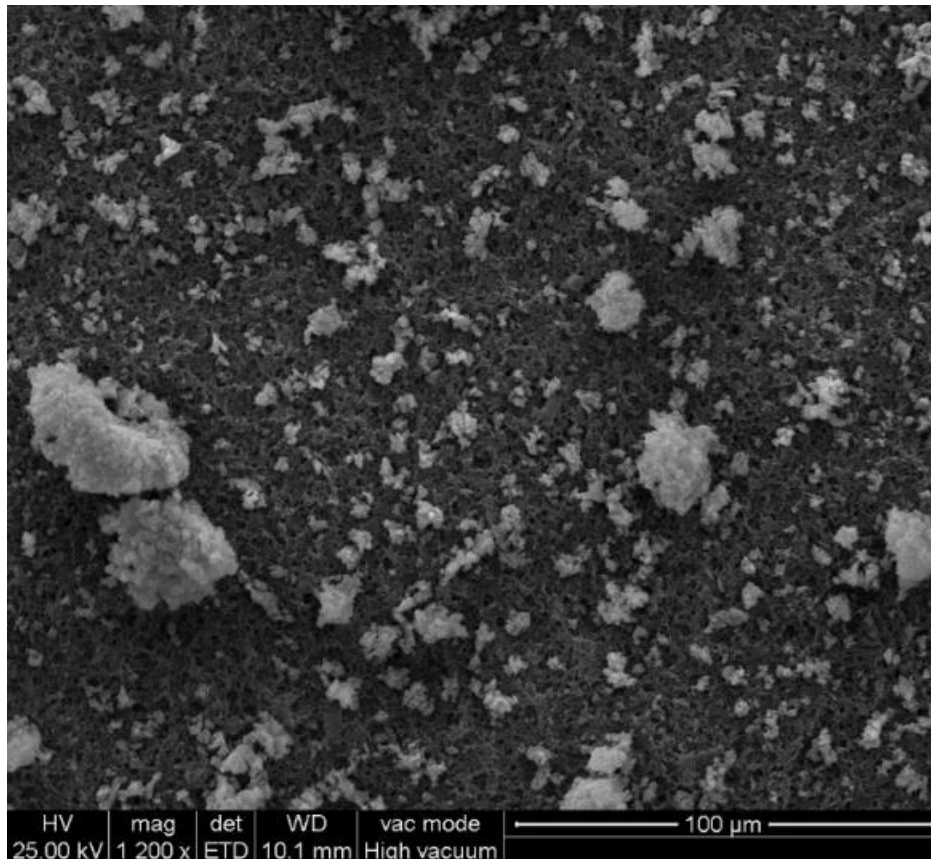


Figura 51. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 1 post-prova di assorbimento (150°C)

La microanalisi effettuata sulle particelle più grossolane, riportata in Figura 52, mostra uno spettro invariato rispetto a quello ottenuto prima delle prove di assorbimento. Non è stata rilevata la presenza di cloro.

Label A:

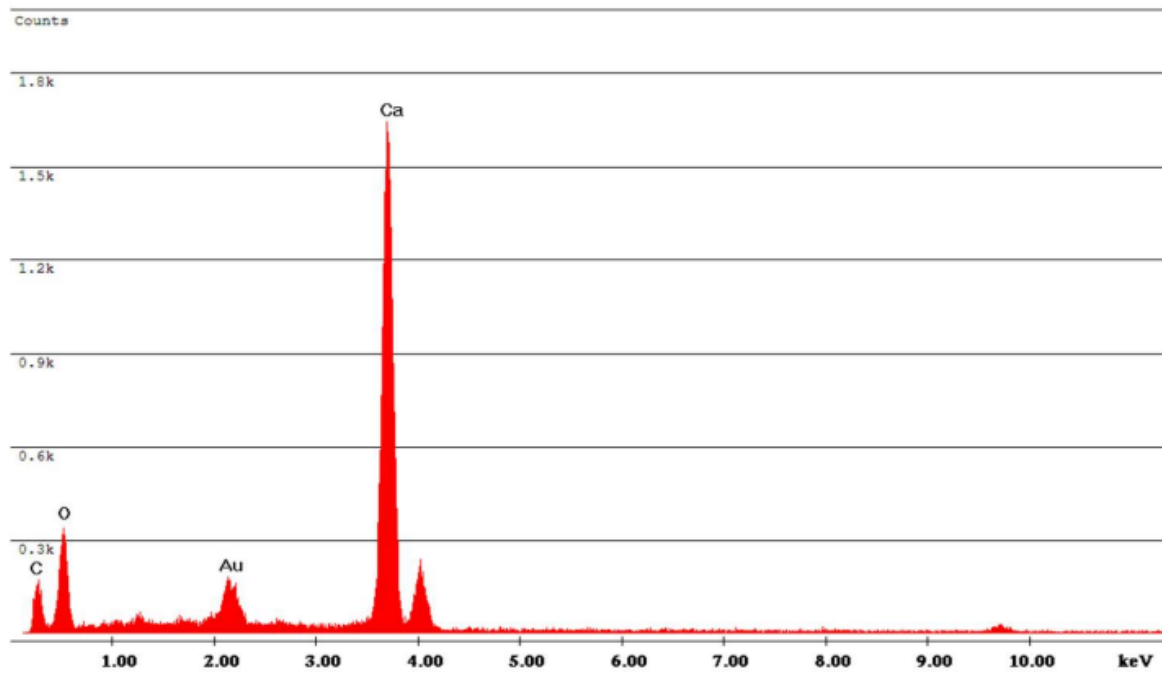


Figura 52. Spettro relativo ad un grano grossolano di C1 reagito

Campione 6

In Figura 53 è riportata un'acquisizione a basso ingrandimento del Campione 6. Come per C1, a livello visivo non si osservano particolari variazioni tra il campione reagito e non reagito.

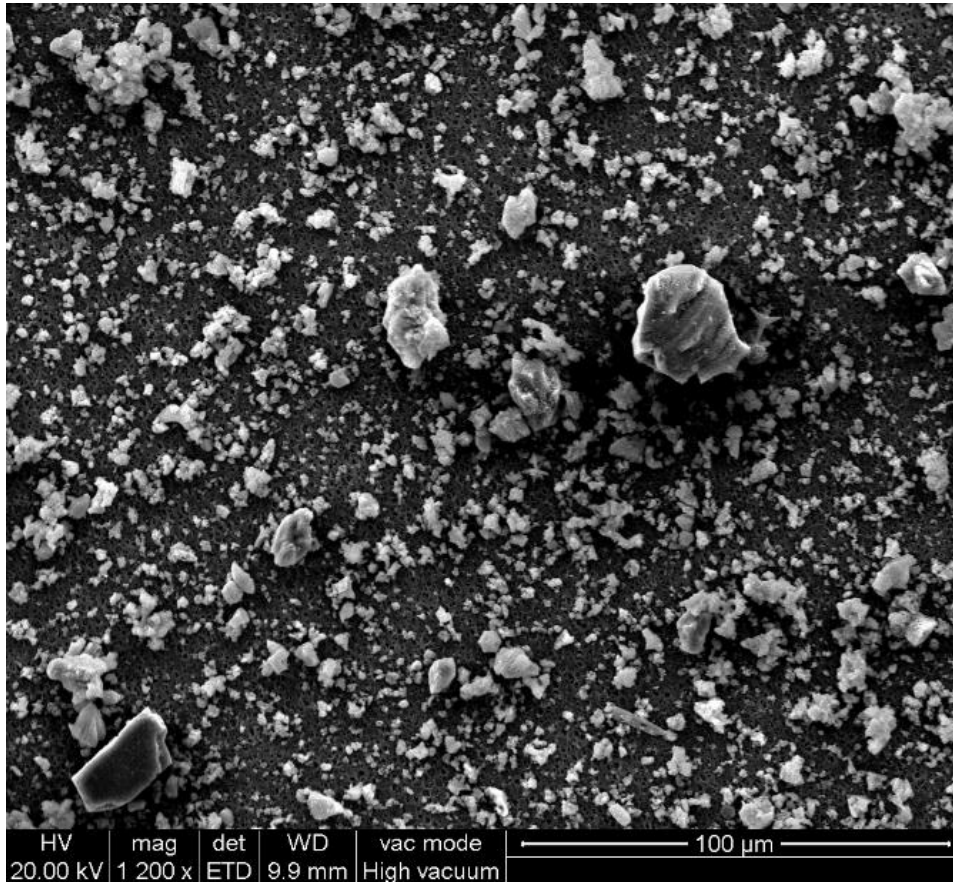


Figura 53. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 6 post-prova di assorbimento (150°C)

La microanalisi è stata effettuata su grani diversi. Gli spettri relativi ai grani più grandi (circa al centro dell'immagine) mostrano la presenza di un picco principale, ovvero quello di calcio (Figura 54). L'analisi effettuata su alcuni grani intermedi, invece, mostra ancora la presenza di magnesio (Figura 55).

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO12 ottobre_23\C6_grano Calcio.spc

Label A:

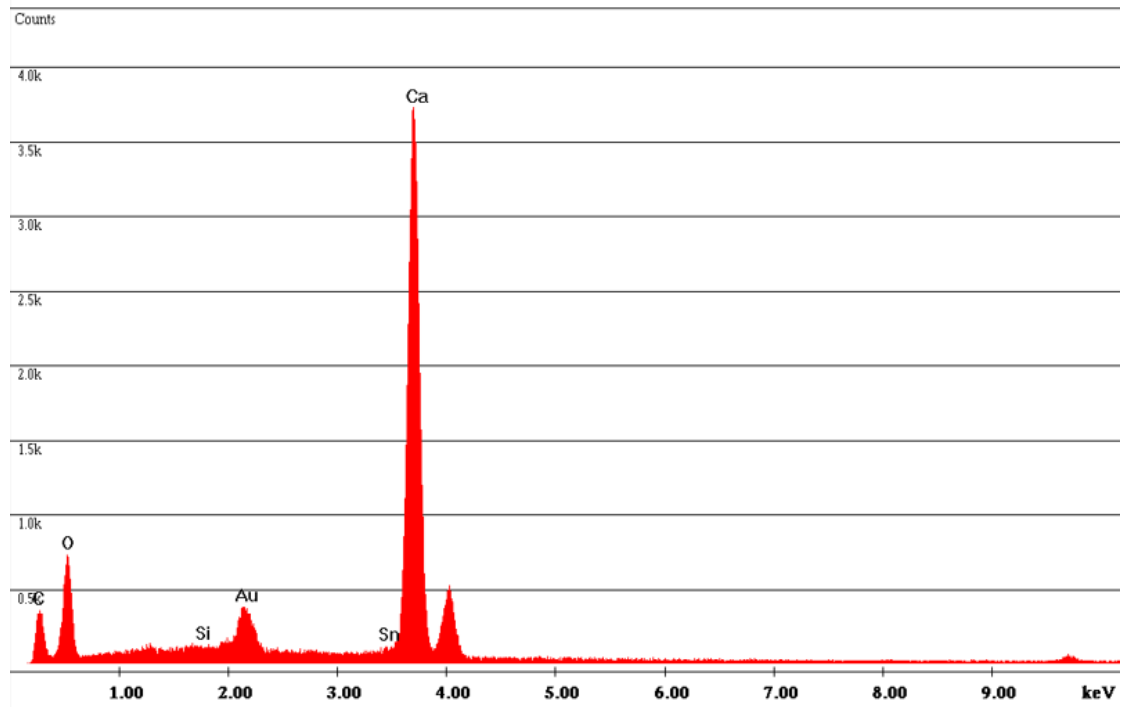


Figura 54. Spettro relativo ad un grano di grandi dimensioni di C6 reagito

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO12 ottobre_23\C6_CaMa.spc

Label A:

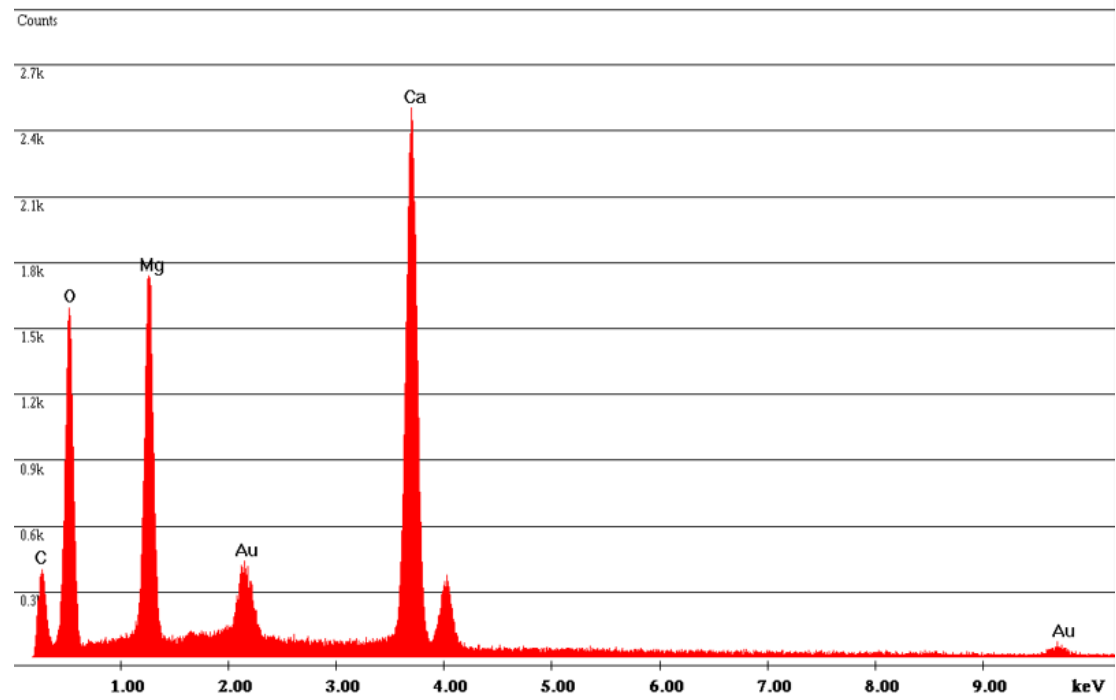


Figura 55. Spettro relativo a un grano intermedio di C6 reagito

Campione 7

Da un'acquisizione a basso ingrandimento di C7, si può osservare come la maggior parte delle particelle risultino come ricoperte da piccoli filamenti (Figura 56). In Figura 57 e Figura 58 sono riportate immagini ad alto ingrandimento, dove è visibile più chiaramente la presenza dei filamenti attorno ai grani. Questi potrebbero essere dovuti alla reazione delle particelle di bicarbonato di sodio con l'HCl, ma non è stato indagato il motivo reale.

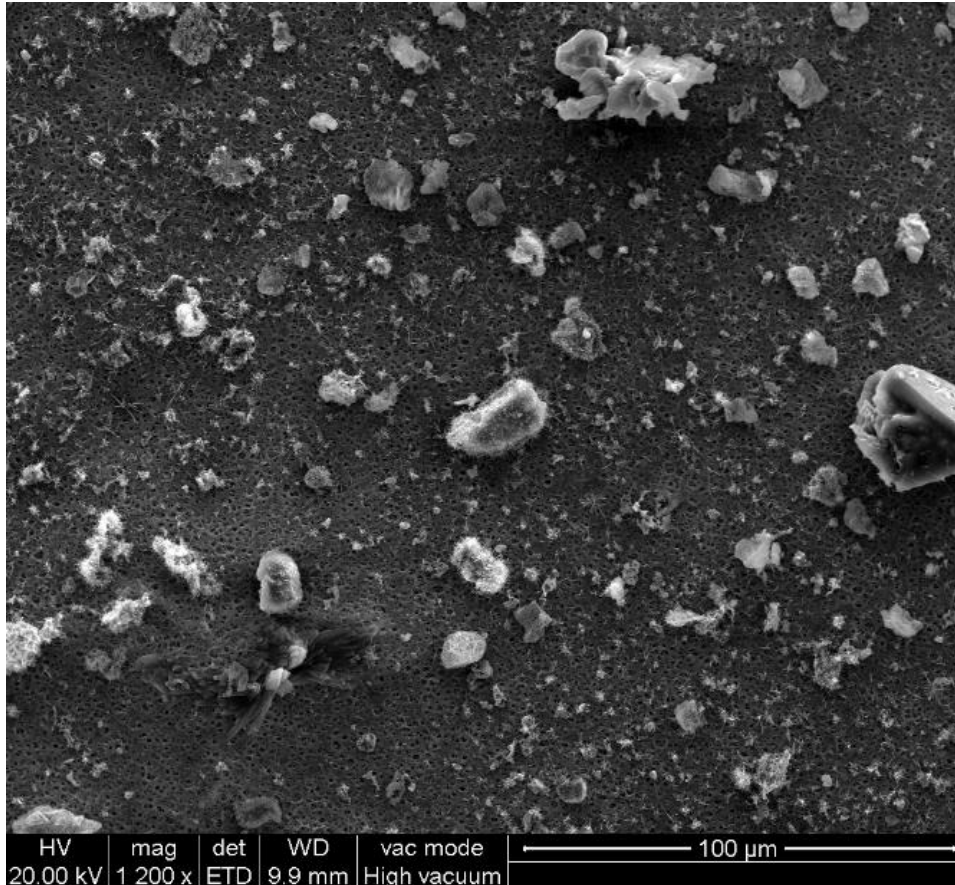


Figura 56. Acquisizione a basso ingrandimento Campione 7 post-prova di assorbimento (150°C)

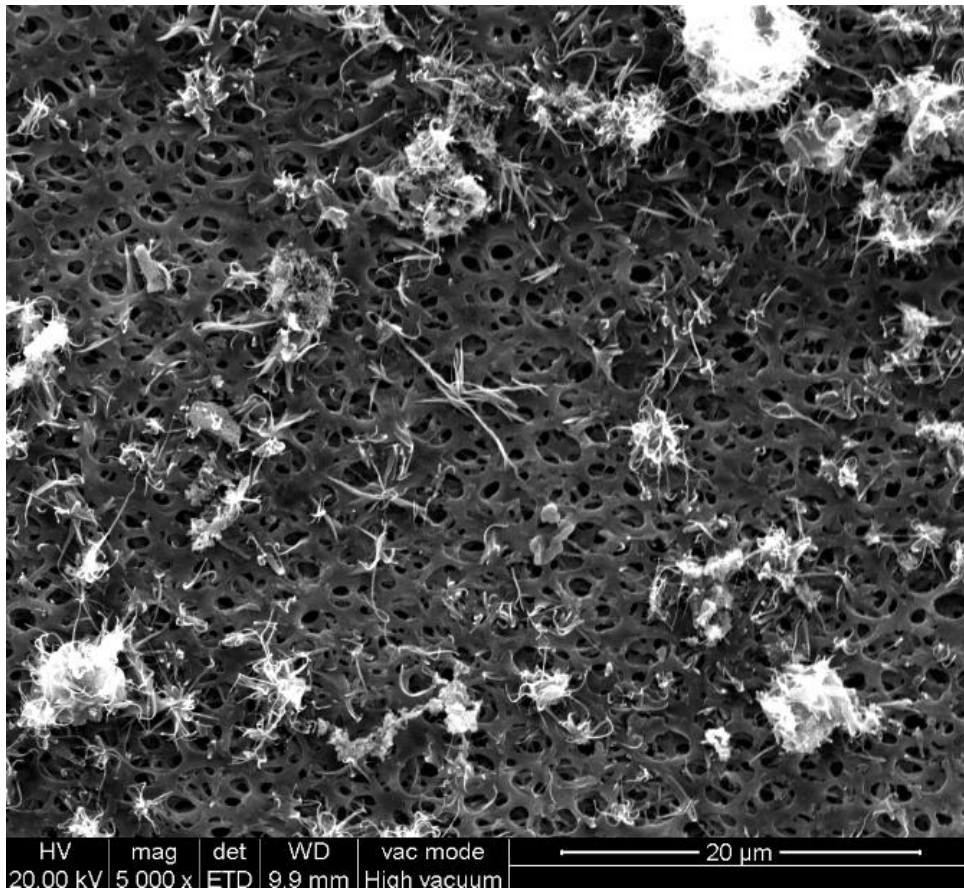


Figura 57. Acquisizione ad alto ingrandimento Campione 7 post-prova di assorbimento (150°C)

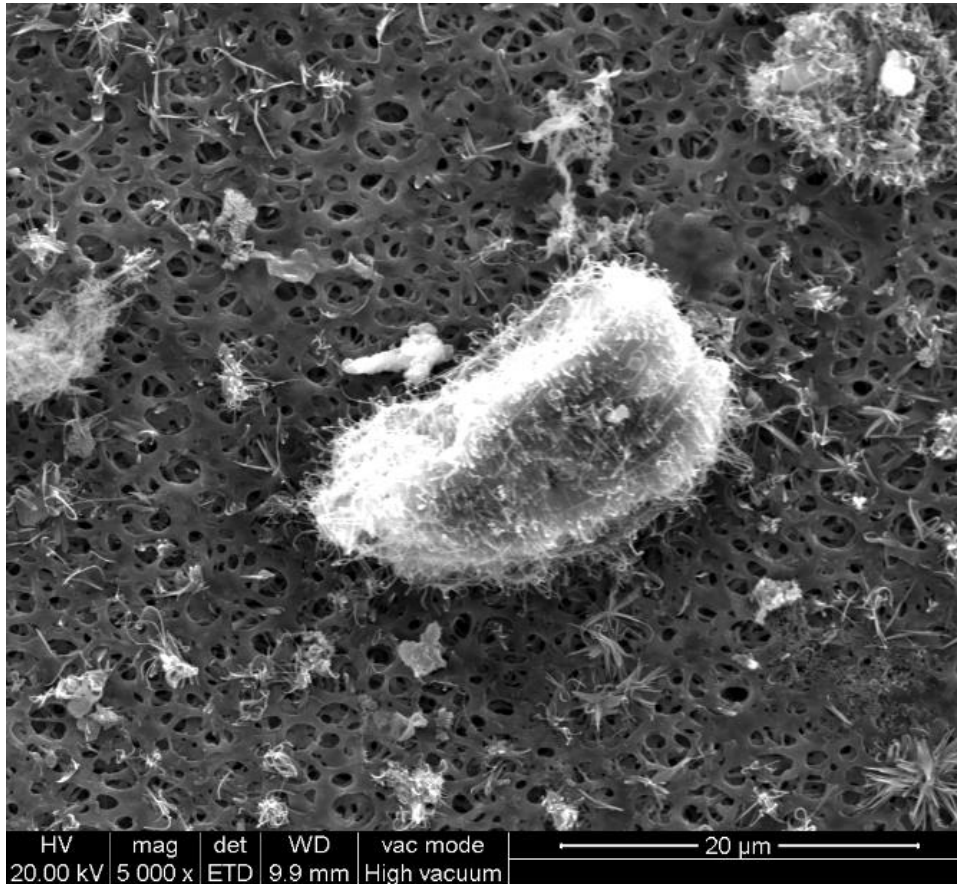


Figura 58. Acquisizione ad alto ingrandimento grano di grandi dimensioni del Campione 7 post-prova di assorbimento (150°C)

In Figura 59 e Figura 60 sono riportati gli spettri delle microanalisi fatte su di un grano di grandi dimensioni e su di un grano "a stella". Le microanalisi di entrambi i grani evidenziano 3 picchi principali: carbonio, ossigeno e sodio. L'unica differenza sta nelle quantità di carbonio e sodio, infatti per il primo grano il picco di sodio risulta essere il maggiore, mentre dalla microanalisi del grano "a stella" è il picco di carbonio a sovrastare gli altri. Non è più visibile un picco elevato di cloro nella microanalisi del grano "a stella".

Label A:

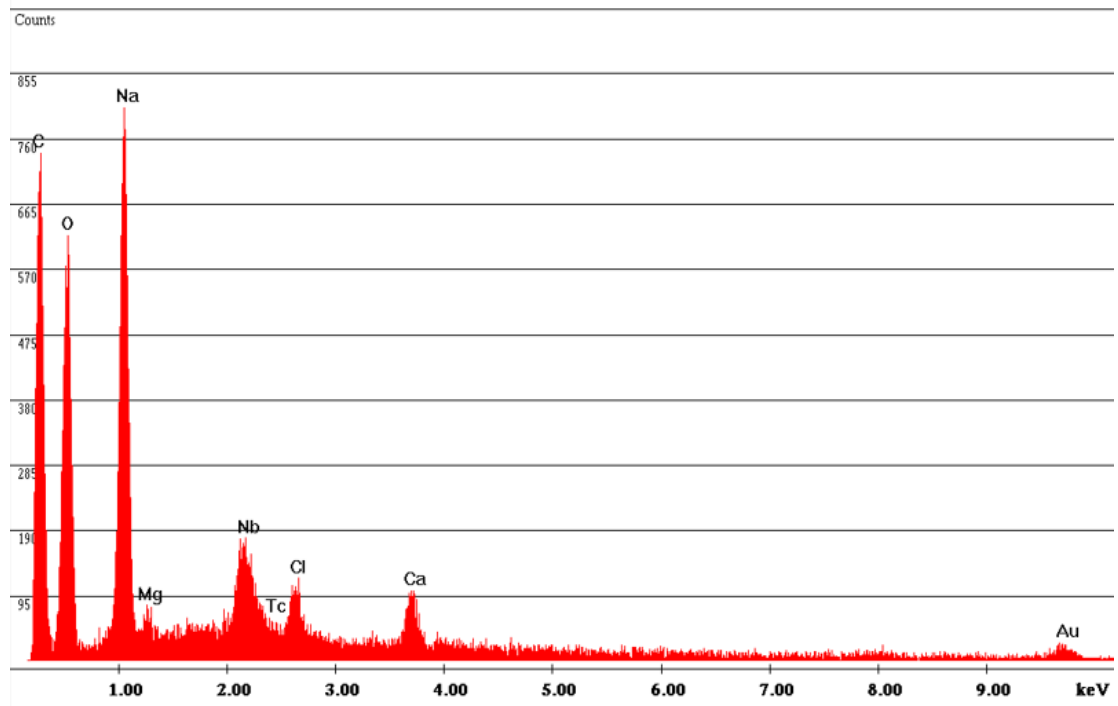


Figura 59. Spettro relativo ad un grano di grandi dimensioni di C7 reagito

Label A:

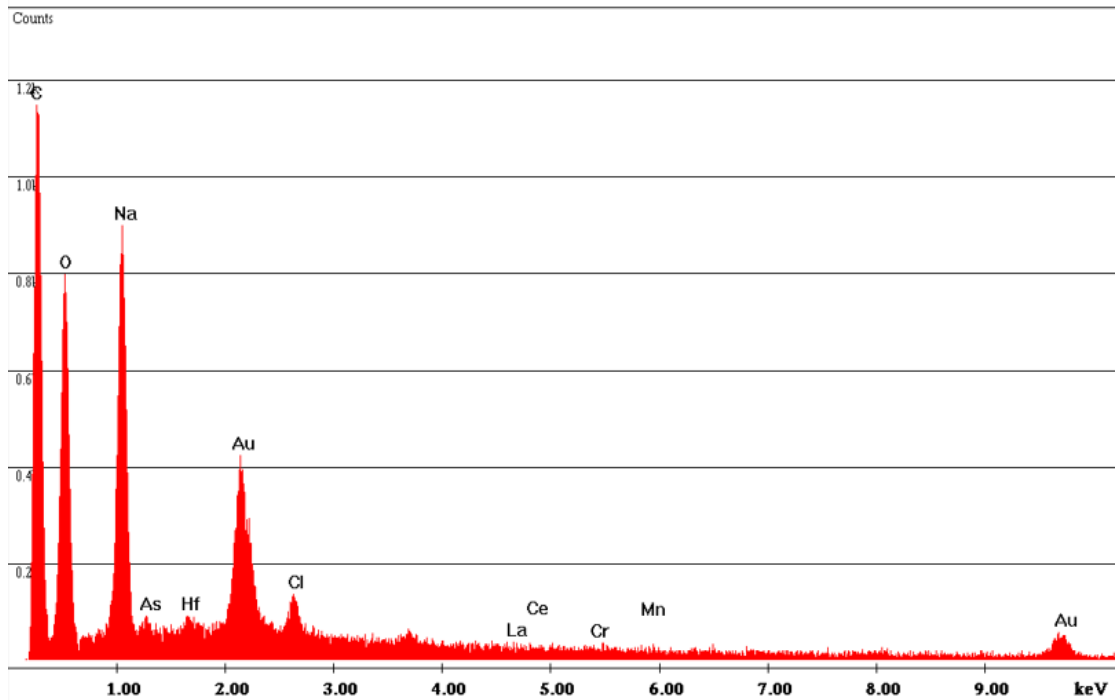


Figura 60. Spettro relativo ad un grano "a stella" di C7 reagito

Campione 9

Il Campione 9, costituito da bicarbonato di sodio puro, una volta reagito ad alta temperatura mostra la seguente forma e disposizione dei grani (Figura 61 e Figura 62). Come è possibile osservare dalle immagini, i grani non risultano essere ricoperti da filamenti, come nel caso di C7, ma presentano una superficie porosa rispetto ai grani di campione C9 non reagito. Una maggiore porosità potrebbe dipendere dalla reazione avvenuta con HCl. In particolare, il grano in Figura 62 mostra una superficie particolarmente frammentata, ma non è possibile sapere se questa derivi dalla reazione ad alte temperature o se già presente prima della prova.

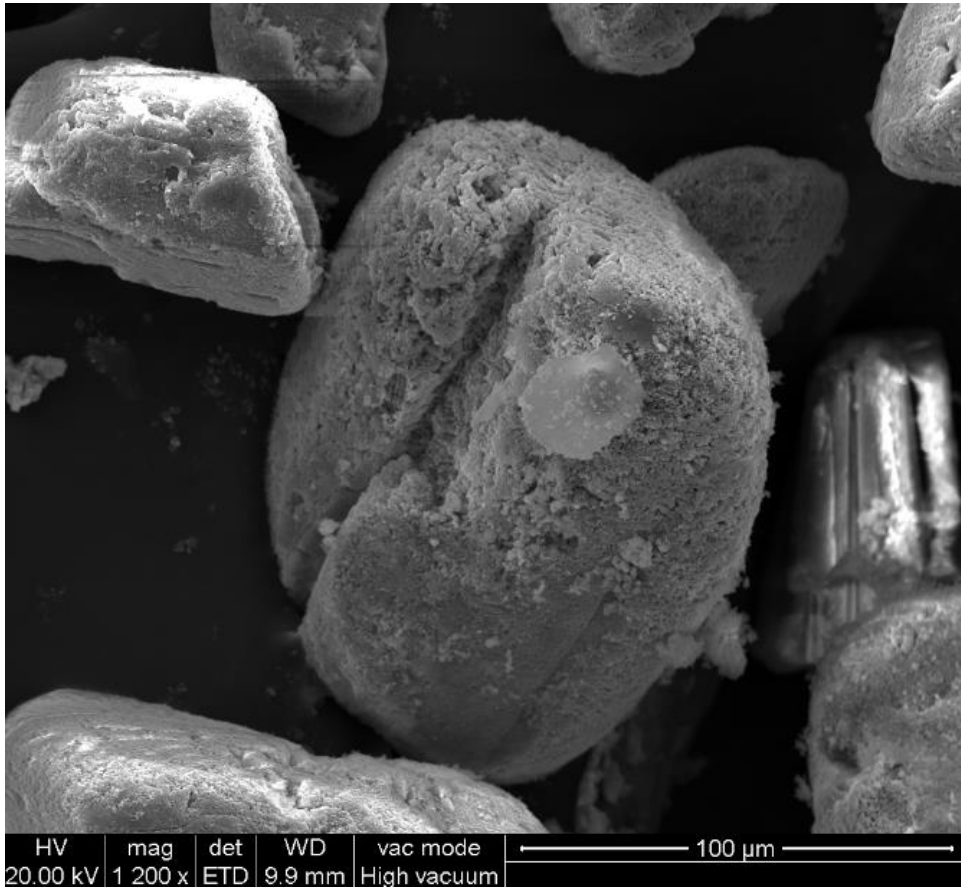


Figura 61. Acquisizione a basso ingrandimento di Campione 9 post-prova di assorbimento (150°C)



Figura 62. Acquisizione a basso ingrandimento di grano frammentato di Campione 9 post-prova di assorbimento (150°C)

La presenza di grani porosi di grandi dimensioni risulta essere ancora più evidente in Figura 63, dove è riportata un'acquisizione ad ingrandimento più basso.



Figura 63. Acquisizione a più basso ingrandimento di Campione 9 post-prova di assorbimento (150°C)

Gli spettri delle microanalisi riportate di seguito rappresentano la composizione chimica del grano che si trova al centro di Figura 61 (Figura 64) e quella del grano frammentato di Figura 62 (Figura 65). Entrambi gli spettri presentano 2 picchi principali, in corrispondenza di ossigeno e sodio. Ciò sta ad indicare che una forma diversa dei grani non è sinonimo di diversa composizione chimica.

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO\12 ottobre_23\C9_ciotto.spc

Label A:

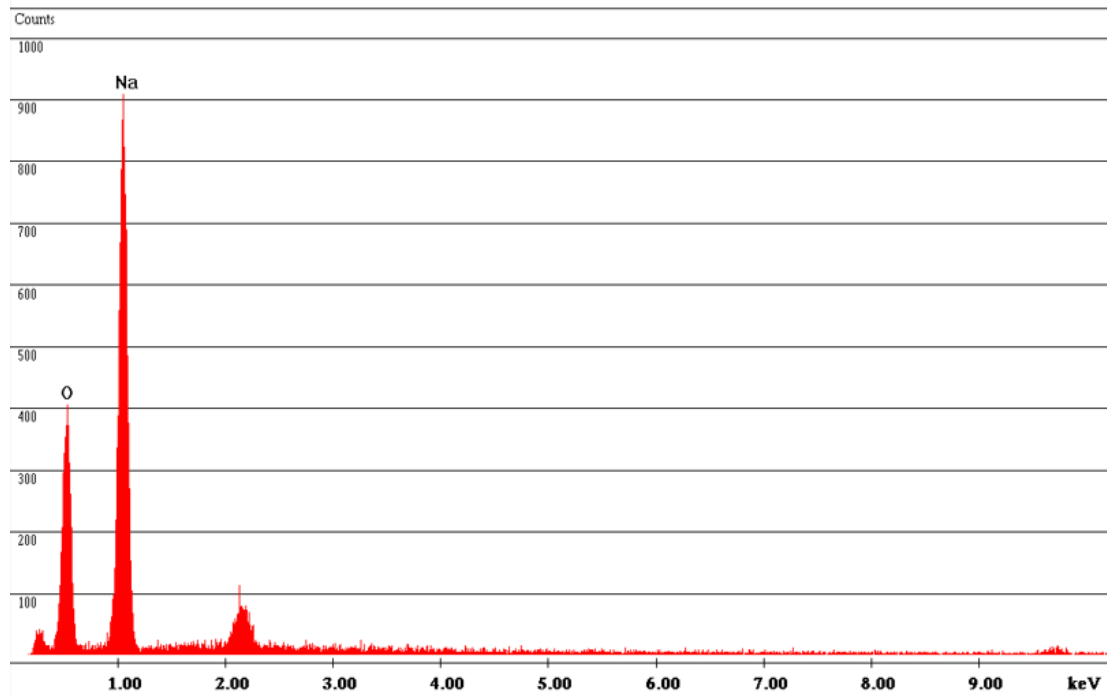


Figura 64. Spettro relativo ad un grano (Figura 53) di C9 reagito

\\Labmarmi4\dati-semleDOARDO\12 ottobre_23\C9_granoapezzetti.spc

Label A:

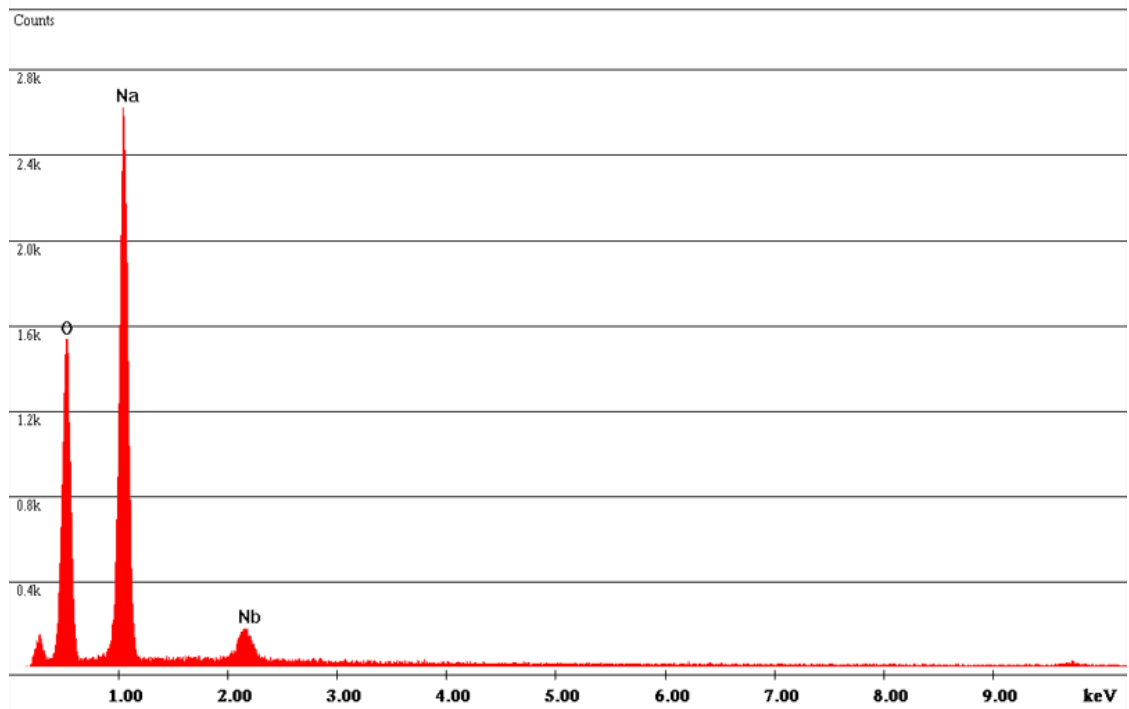


Figura 65. Spettro relativo ad un grano "a pezzetti" (Figura 54) di C9 reagito

4.2. Risultati ottenuti dall'analisi XRD

Lo scopo di questo tipo di analisi consiste nell'ottenere lo spettro di diffrazione specifico della sostanza cristallina analizzata. Questo è costituito da una serie di riflessi, ognuno contraddistinto da una propria intensità, ampiezza e posizione.

Gli strumenti utilizzati per effettuare le analisi XRD sono:

- Un generatore di raggi X a 40kV e a 30 mA;
- Un detector D/tex Ultra 250.

Inoltre, la velocità di scannerizzazione risulta essere di 2° al minuto.

Ogni campione è stato sottoposto alla prova. Quindi, per ognuno di questi, viene riportato di seguito lo spettro registrato durante l'analisi e i picchi dei composti noti presenti nella libreria e selezionati dal software.

Campione 1

In Figura 66 viene riportato lo spettro di diffrazione del Campione 1. Questo è costituito da una serie di picchi acuti, tipici delle strutture cristalline, aventi un'elevata corrispondenza coi picchi di idrossido di calcio e calcite (CaCO_3).

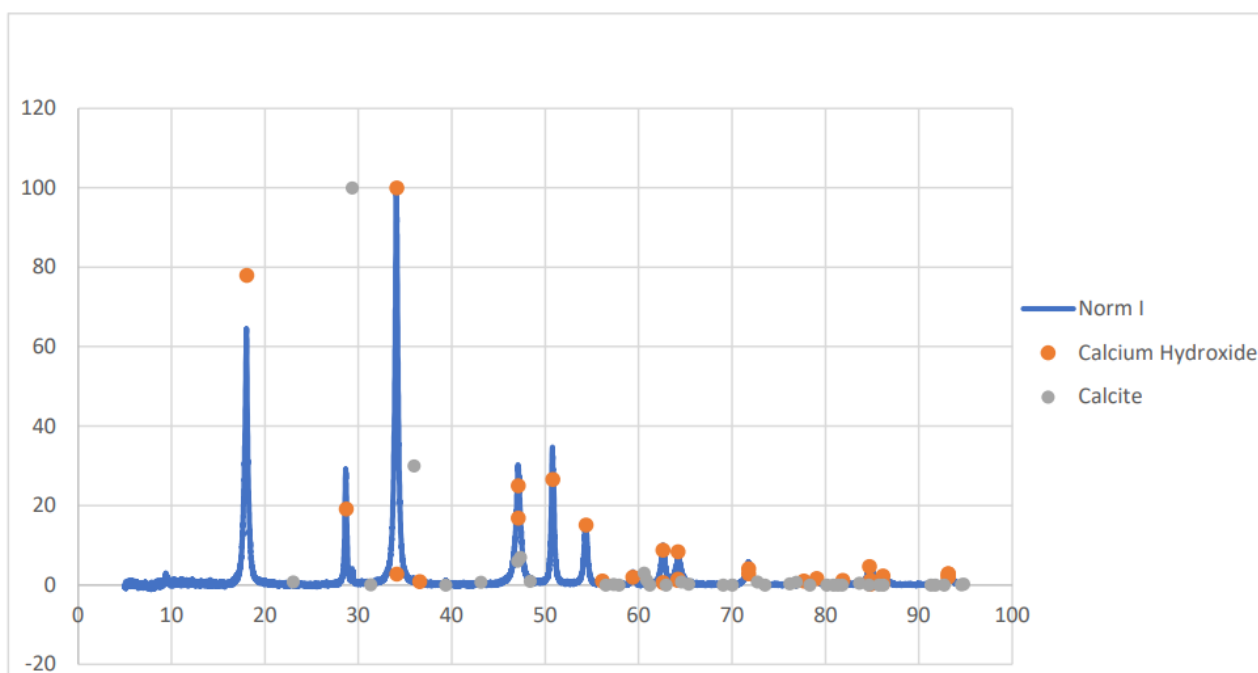


Figura 66. Spettro di diffrazione di C1

I risultati dell'analisi quantitativa sono riportati in Figura 67 ed evidenziano una composizione di C1 data dal 89,7% di Idrossido di Calcio (Ca(OH)_2) e dal 10,3% di Carbonato di Calcio (CaCO_3).

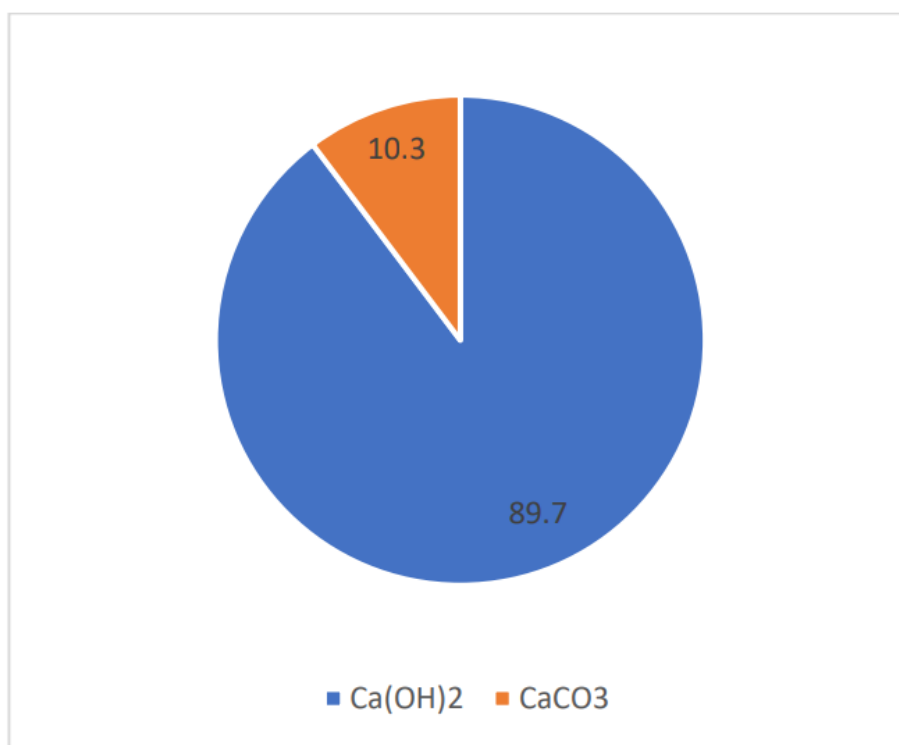


Figura 67. Analisi quantitativa di C1

Campione 6

Lo spettro di diffrazione di C6 (Figura 68) presenta picchi con elevata corrispondenza con quelli di Idrossido di Calcio (Ca(OH)₂), Carbonato di Calcio (CaCO₃) e Dolomite (CaMg(CO₃)₂).

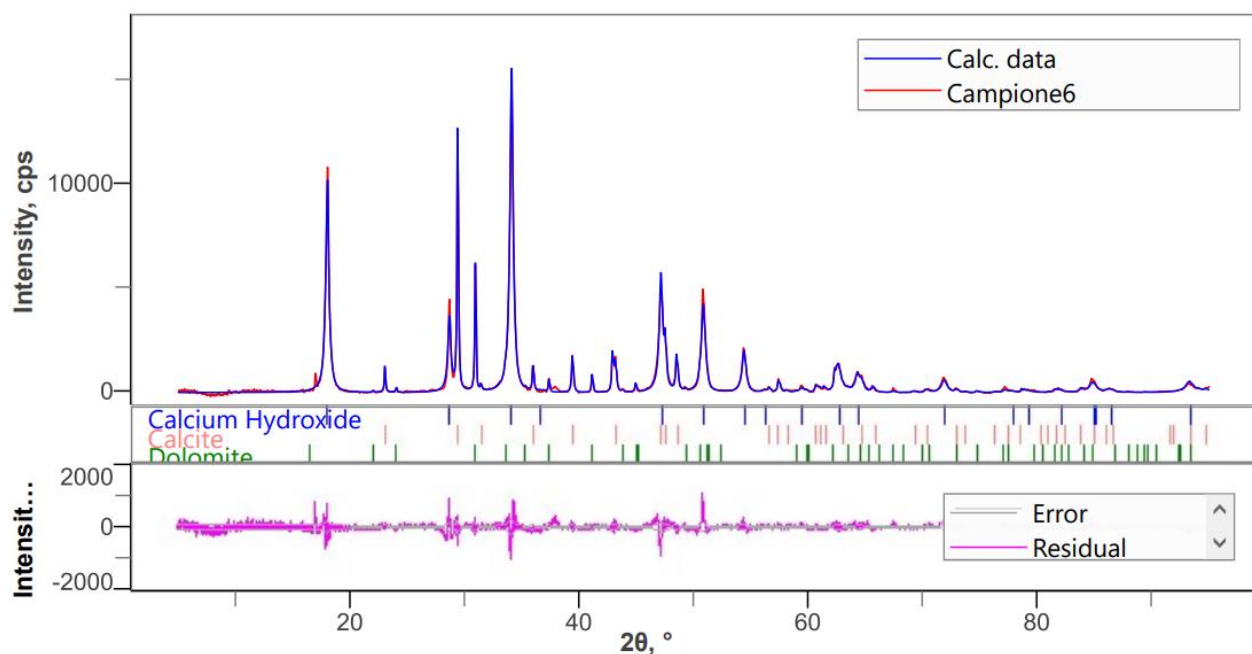


Figura 68. Spettro di diffrazione di C6

In Figura 69 è riportata l'analisi quantitativa del Campione 6, il quale è costituito dal 65,8% di Idrossido di Calcio, 17,8% di Carbonato di Calcio, 14,2% di Dolomite e una piccolissima percentuale, pari a 2,29% di Ossido di Magnesio (MgO).

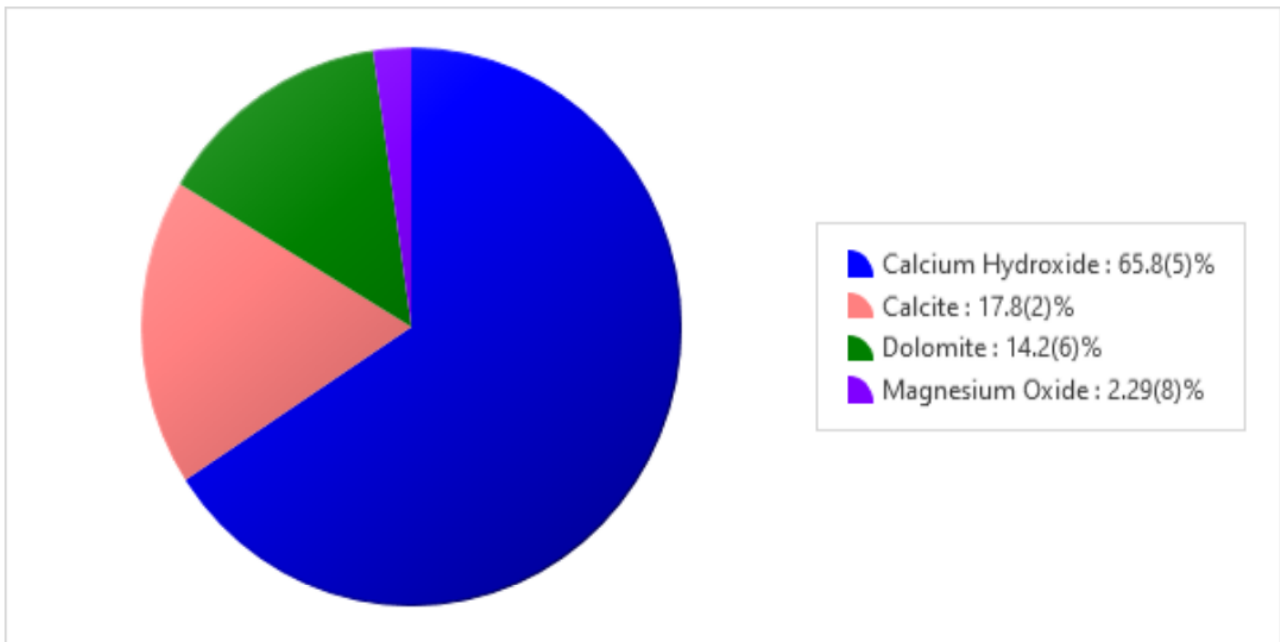


Figura 69. Analisi quantitativa di C6

Campione 7

Da Figura 70, si può osservare come tutti i picchi dello spettro di diffrazione 7 siano riconducibili ad un'unica sostanza: Bicarbonato di sodio (NaHCO_2). Quindi, dall'analisi quantitativa in Figura 71, si ha che il Campione 7 è costituito al 100% da Bicarbonato di sodio.

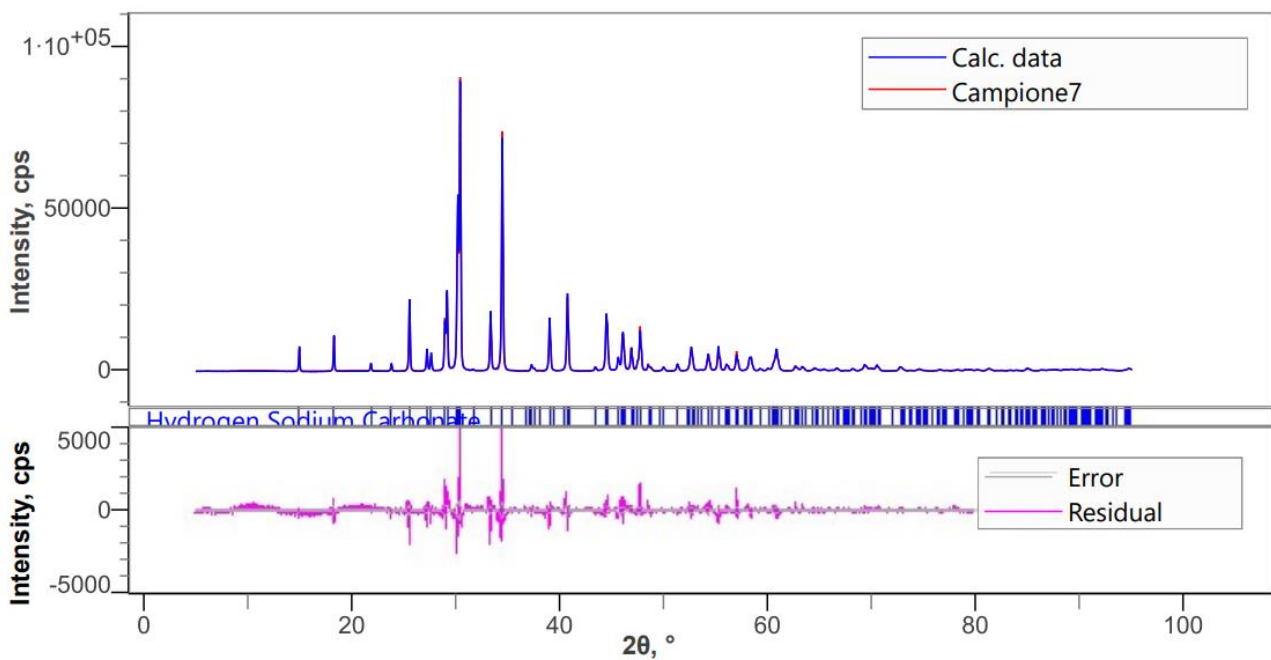


Figura 70. Spettro di diffrazione di C7

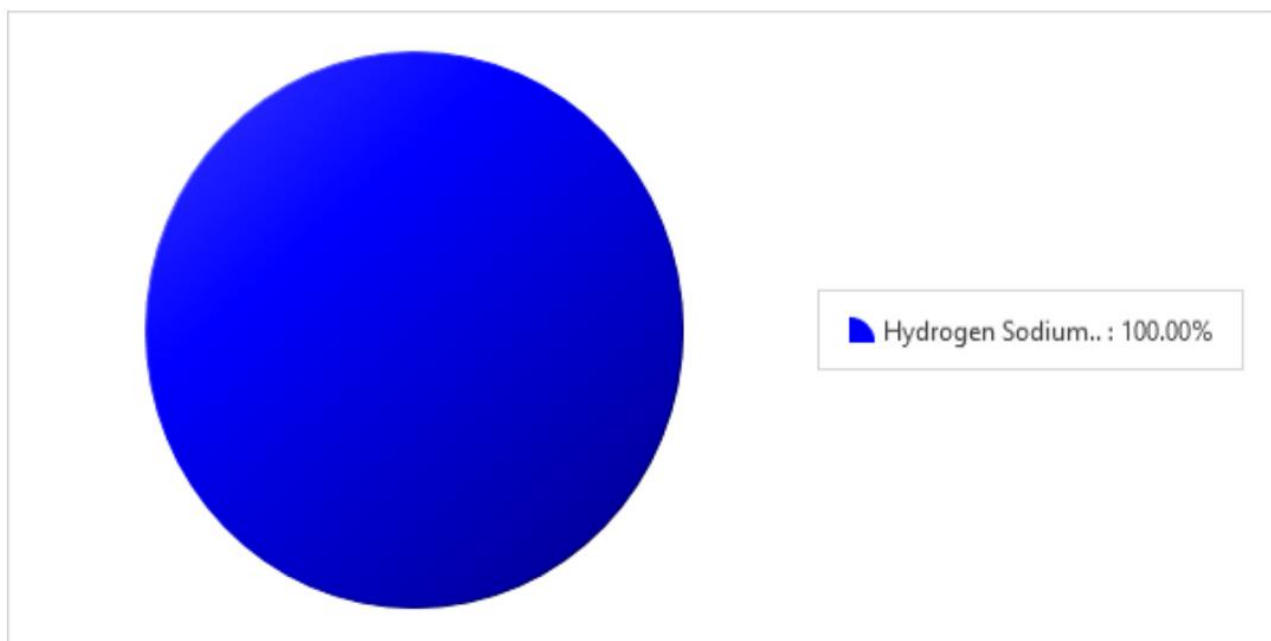


Figura 71. Analisi quantitativa di C7

Campione 9

Il Campione 9, nonostante sia Bicarbonato di sodio puro, presenta una minuscola percentuale riconducibile al cloruro di sodio (0,12%). In Figura 72 è possibile osservare lo spettro di diffrazione di C9, mentre in Figura 73 è riportata l'analisi quantitativa.

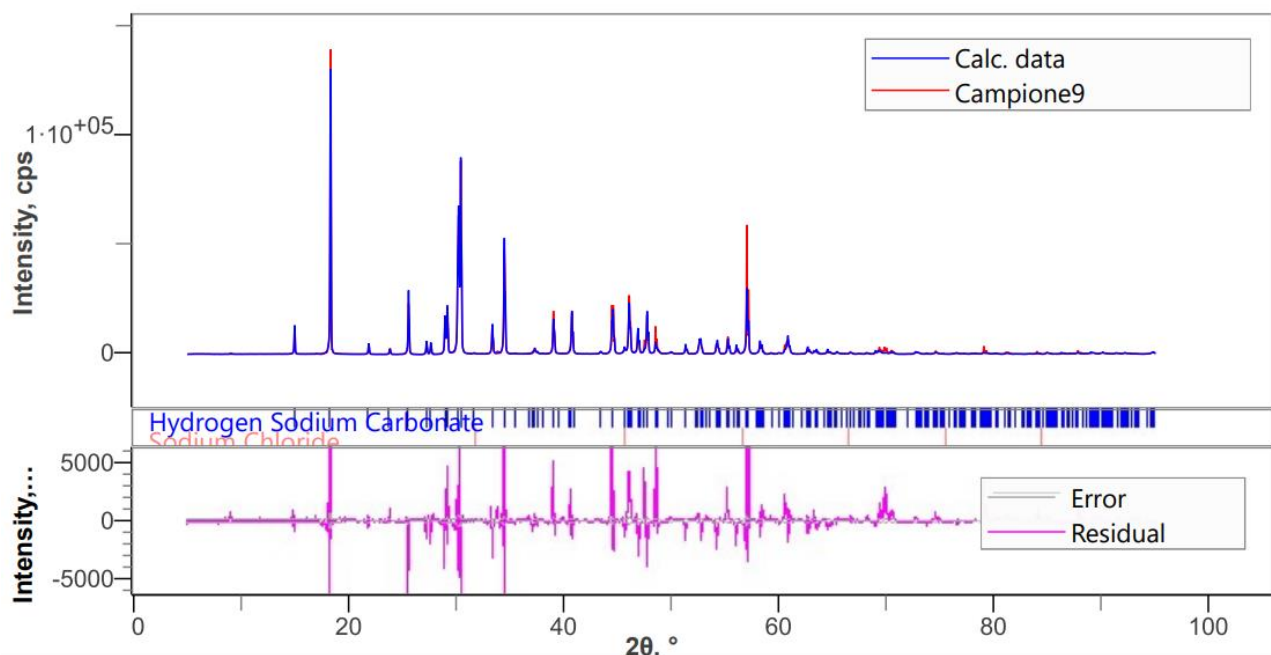


Figura 72. Spettro di diffrazione di C9

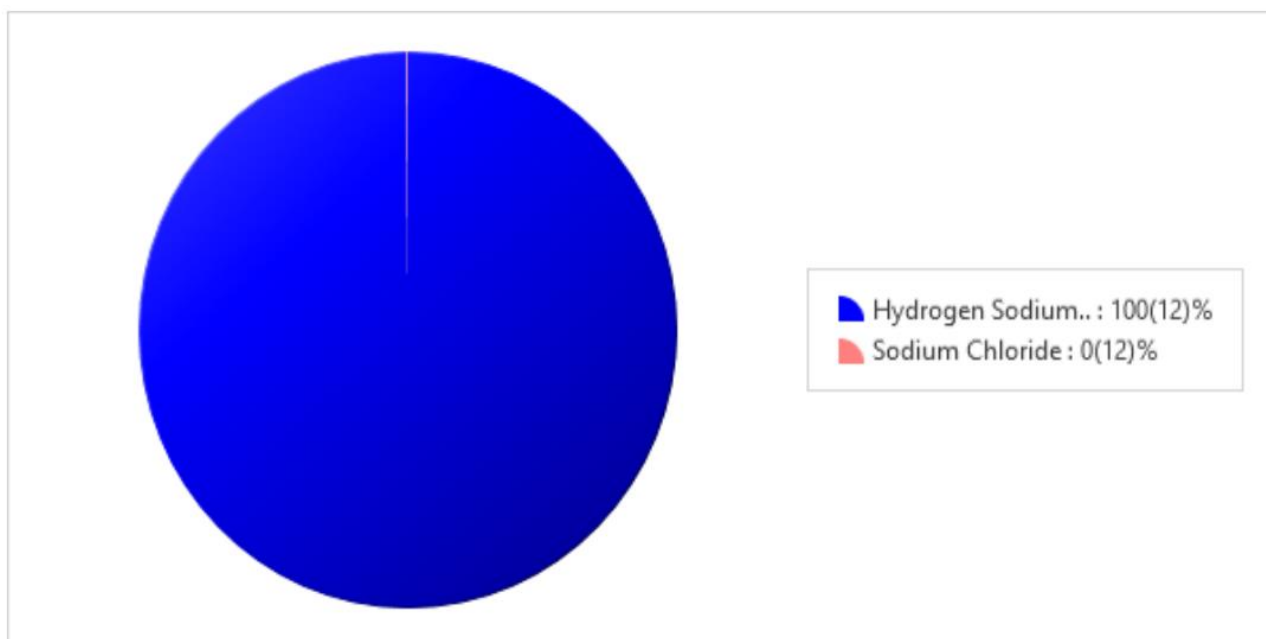


Figura 73. Analisi quantitativa di C9

4.3. Risultati analisi con ICP-MS

Per avere un'ulteriore caratterizzazione che vada a supporto dei risultati ottenuti dall'analisi al SEM e XRD, i campioni sono stati sottoposti ad analisi ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).

Questo tipo di analisi consente di ottenere le percentuali in peso degli elementi che compongono i vari campioni. In particolare, è stato chiesto al sistema di ricavare le percentuali degli elementi già individuati dalle prove descritte precedentemente, per avere una più chiara idea della composizione dei campioni e di quanto questa possa influire sui risultati delle prove di assorbimento.

La preparazione del campione è stata fatta prelevando 10 mg di materiale, il quale è stato disciolto in una soluzione di 10 ml di acqua e 5 ml di HCl, ed infine sottoposto ad analisi.

Poiché, da quanto ottenuto dalle prove SEM e XRD, i campioni di calce idrata (C1 e C6) risultano essere composti prevalentemente da calcio, è stato chiesto al sistema di individuare le percentuali di questo. Inoltre, nel campione C6, sono state individuate anche percentuali di magnesio e, poiché questo può influenzare la capacità di assorbimento del materiale (ad alte temperature), è stato chiesto al sistema di indicare le percentuali anche di questo. Si assume che le percentuali restanti, sulla base di quanto ottenuto dalle prove al SEM e XRD, facciano riferimento ad elementi come carbonio, ossigeno o idrogeno.

Entrambi i campioni sono stati sottoposti a due prove e in Tabella 10 sono riportati i risultati ottenuti sui campioni di calce.

Tabella 10. Risultati analisi ICP-MS sui campioni di calce idrata (C1 e C6)

campione	%Mg	%Ca	%altro (C,H,O)
C1	0.2%	55.4%	44.5%
	0.3%	57.3%	42.4%
C6	6.5%	20.1%	73.5%
	8.0%	47.9%	44.1%

Come si può vedere da Tabella 10, il Campione 1 risulta essere composto principalmente da calcio in entrambe le prove. Il campione C6, invece, oltre a presentare una differenza in percentuale di calcio tra la prima e la seconda prova, di cui non si è indagato il motivo, risulta essere composto da percentuali di magnesio decisamente più alte di quelle presenti in C1 (quasi inesistenti). Questo va a supporto di quanto visto dall'analisi quantitativa all'XRD, dove risultava presente del magnesio sottoforma di ossido di magnesio (MgO).

Per quanto riguarda campioni di bicarbonato di sodio (C7 e C9), invece, è stato chiesto al sistema di individuare le percentuali di sodio, principale componente, e calcio, poiché rilevato da un'acquisizione su C7 al SEM.

Anche in questo caso i campioni sono sottoposti a due prove, ma si riportano i valori di una sola prova, per quanto riguarda C9, in quanto gli altri risultavano essere incoerenti. In Tabella 11 si riportano i risultati di C7 e C9.

Tabella 11. Risultati analisi ICP-MS sui campioni di bicarbonato di sodio (C7 e C9)

campione	%Na	%Ca	%altro (C,H,O)
C7	75.6%	0.6%	23.8%
	79.8%	0.5%	19.7%
C9	61.7%	0.4%	37.9%

Come visto dall'analisi XRD, entrambi i campioni risultano essere composti prevalentemente da sodio. Le percentuali di calcio, invece, sono minime. Questo riconduce alla necessità di effettuare prove a supporto dell'analisi al SEM, in quanto questa si tratta di un'analisi puntuale e non permette una completa caratterizzazione del campione.

4.4. Risultati analisi BET con porosimetro

L'area superficiale e la porosità sono importanti proprietà fisiche che influenzano la qualità e l'utilità di molti materiali e prodotti. In particolare, le caratteristiche di area superficiale, il volume totale dei pori e la distribuzione delle dimensioni di questi influenzano la selettività dei materiali sorbenti.

Le misure di area superficiale specifica e di porosità sono state ottenute attraverso fisisorbimento di azoto a 77 K mediante l'utilizzo di un porosimetro del tipo Micrometrics TriStar II Plus. Questo strumento è un analizzatore completamente automatizzato che consente, mediante l'utilizzo di un software (software MicroActive), di calcolare l'area superficiale e la porosità.

In Tabella 12 sono riportati i valori di superficie specifica (S_{BET}) e di volume dei micropori (V_p) ottenuti in seguito all'analisi effettuata su ciascun campione.

Tabella 12. Valori di superficie specifica dei vari campioni

campione	S_{BET} [m²/g]	V_p [cm³/g]
C1	41.4321	0.167601
C6	9.5025	0.039968
C7	10.7386	0.025433
C9	10.2074	0.020248

Dalle analisi effettuate, si ottengono valori paragonabili di superficie specifica e volume dei pori per quanto riguarda i campioni C6, C7 e C9. Al contrario, il campione C1 risulta avere valori decisamente più alti rispetto agli altri, sia in termini di superficie specifica, che di porosità. Quindi, senza considerare altri

aspetti, poiché ad una maggiore superficie specifica corrisponde una maggiore reattività, il campione C1 dovrebbe risultare quello con una maggiore capacità di assorbimento.

4.5. Risultati ottenuti dalle prove di assorbimento

Le prove di assorbimento sono state svolte, seguendo la metodologia già descritta nel sottocapitolo “prove di assorbimento”, sia ad una temperatura di circa 40°C, che a 150°C.

Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti alle differenti temperature.

4.5.1. Risultati ottenuti a temperatura di 40°C

Ad una temperatura di circa 40°C, sono state eseguite due prove per ogni campione con un quantitativo di questo nel reattore pari a 3 grammi, quindi in condizioni di eccesso stechiometrico.

Prima di ogni prova i campioni sono stati sottoposti ad 1 ora di essiccazione in stufa, così da perdere l'umidità, in quanto questa potrebbe influenzare i risultati rendendoli più variabili.

Per prima cosa, vengono riportati in Tabella 13 i parametri di partenza.

Tabella 13. Parametri di partenza prove di assorbimento

Parametri prove	valori	u.m.
Massa Campione (m)	3	g
Portata (Q _a)	0.5	l/min
Pressione (P _a)	1.02	atm
Temperatura (T _a)	298.15	K
Volume Campione (V)	0.1	l
Concentrazione in Volume HCl (V _{HCl})	469	ppm
Massa Molare HCl (M _{HCl})	36.45	g/mol
Costante gas perfetti (R)	8.3145	J/mol·K

La massa di HCl al minuto in ingresso nel sistema è stata poi calcolata con la seguente equazione:

$$q_a = \frac{P_a \cdot Q_a \cdot V_{HCl} \cdot M_{HCl}}{R \cdot T_a} = 0.3585 \text{ mg/min}$$

In Tabella 14, invece, sono riportati i valori di massa media di cloruri assorbiti (Md) dopo ogni estrazione (10, 20, 30 minuti). Questi sono stati ottenuti moltiplicando le concentrazioni di cloruri (C) calcolate dal cromatografo sui campioni di acqua prelevati dall'assorbitore per il volume dell'assorbitore (V):

$$Md = C \cdot V$$

Ad un valore più basso di massa assorbita corrisponde una maggiore capacità di assorbimento del campione.

Tabella 14. Massa di cloruri assorbiti dopo ogni estrazione

campione	10 min	20 min	30 min
C1	0.1003 mg	0.1961 mg	0.3887 mg
C6	0.2519 mg	0.4156 mg	0.7140 mg
C7	0.2329 mg	0.2528 mg	0.3479 mg
C9	0.5316 mg	1.3009 mg	2.3655 mg

Dopo aver calcolato M_d , si passa al bilancio di massa, ricavando così il valore di massa in entrata al reattore (M_a), il valore di massa media trattenuto dal campione (M_b), la massa a monte dell'assorbitore (M_c) e quella emessa (M_e). Il bilancio viene eseguito per ogni estrazione e per tutti i campioni.

Sono stati presi in considerazione tre valori di efficienza medi, uno per ogni estrazione (Tabella 15).

Tabella 15. Valori di efficienza media per ogni estrazione

η_1 (10 min)	η_2 (20 min)	η_3 (30 min)
0.31	0.47	0.54

Di seguito viene riportato un esempio di bilancio a 10 minuti per il Campione 1:

$$M_a = q_a \cdot t = 0.3585 \frac{mg}{min} \cdot 10 \text{ min} = 3.5850 \text{ mg}$$

$$M_c = \frac{M_d}{\eta_1} = \frac{0.1106 \text{ mg}}{0.31} = 0.0341 \text{ mg}$$

$$M_e = M_c (1 - \eta_1) = 0.0341 \text{ mg} (1 - 0.31) = 0.0106 \text{ mg}$$

$$M_b = M_a - M_c = 3.5509 \text{ mg}$$

Lo stesso bilancio è eseguito per 20 e 30 minuti.

Nella seguente tabella (Tabella 16) sono riportati i valori di M_b medi, di tutti i campioni, calcolati per i diversi tempi di estrazione.

Tabella 16. Massa media di cloruri assorbiti durante la prova (M_b)

campione	10 min	20 min	30 min
C1	2.9853 mg	6.1806 mg	9.0551 mg
C6	3.0306 mg	6.5681 mg	9.9268 mg
C7	2.3194 mg	4.0726 mg	5.1231 mg
C9	2.3194 mg	4.0726 mg	5.1231 mg

In Figura 74 vengono riportati gli andamenti della capacità di assorbimento medie dei campioni nel tempo.

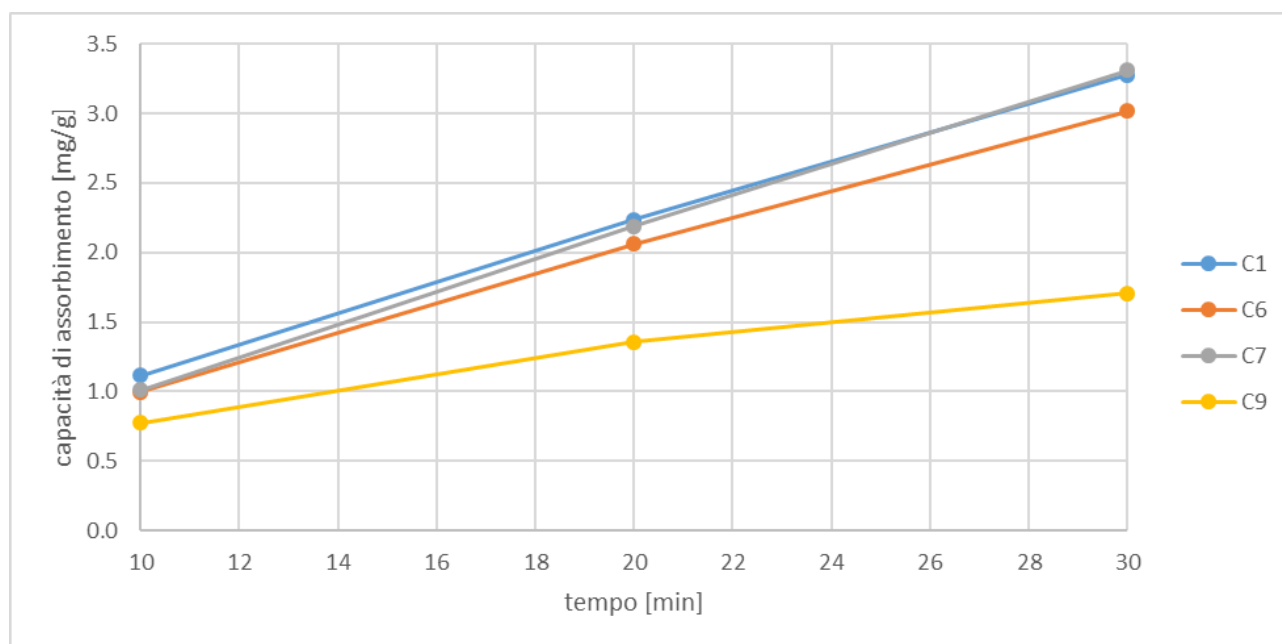


Figura 74. Andamento della capacità di assorbimento media ottenuta dalle prove

Si osserva che i campioni C1 e C7, nonostante la loro diversa natura, risultano avere una capacità di assorbimento media molto simile tra loro, maggiore rispetto agli altri, e il cui andamento è circa lineare. Una buona capacità di assorbimento da parte del campione C1 potrebbe essere collegata alla sua elevata superficie specifica, come risultato dall'analisi BET con porosimetro (di cui i dati sono riportati nel paragrafo precedente). L'elevata capacità di assorbimento del campione C7, invece, potrebbe dipendere dalla natura stessa del campione, ossia bicarbonato di sodio. Dal punto di vista termodinamico, infatti, nell'abbattimento a basse temperature di gas acidi i sorbenti a base di sodio (efficienza di rimozione di HCl >99% [4]) risultano essere più efficienti di quelli a base di calcio (efficienza di rimozione di HCl compresa tra 88-90% [4]).

Anche l'andamento della capacità di assorbimento media del campione C6 risulta essere pressochè lineare, ma con valori medi più bassi rispetto ai campioni citati precedentemente.

Nonostante la sua natura di sorbente a base di sodio, il campione C9 presenta valori medi di capacità di assorbimento molto più bassi rispetto agli altri campioni. Inoltre, il suo andamento medio dopo venti minuti sembra discostarsi dalla linearità adottando un andamento di tipo asintotico, ma servirebbero prove di durata maggiore per poterlo stabilire con certezza. Una probabile causa dei bassi valori di capacità di assorbimento potrebbe essere la granulometria. Questa, infatti, risulta essere maggiore rispetto a quella degli altri campioni sia visivamente che al tatto. Una granulometria maggiore comporta una minore superficie specifica e quindi una minore reattività ed efficienza del campione.

Inoltre, sempre a temperatura di circa 40°C, sono state effettuate prove di assorbimento con quantità ridotte del campione nel reattore. Questo è stato fatto per tentare di avvicinarsi il più possibile ad uno scenario reale, in quanto lavorare con 3 grammi di campione vuol dire lavorare in condizioni di eccesso stechiometrico.

In particolare, si è scelto di utilizzare un quantitativo pari a 5 volte lo stechiometrico per quanto riguarda la calce idrata (C1 e C6), ovvero pari a 0,05 grammi; mentre per quanto riguarda il bicarbonato di sodio (C7 e C9) si è scelto un quantitativo pari a 10 volte quello stechiometrico, ovvero di 0,24 grammi.

In Tabella 17 sono riportati i risultati ottenuti da entrambe le prove effettuate su tutti i campioni.

Tabella 17. Massa media di cloruri assorbiti durante la prova

Mb							
		1° prova			2° prova		
campione	quantità	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
C1	0.05 g	2.6255	5.1562	7.5455	1.6816	4.2085	6.0477
C6	0.05 g	0.9070	2.8375	3.6653	-0.1688	1.2123	2.5394
C7	0.24 g	0.5131	1.3617	1.4008	-0.9274	0.1786	1.4355
C9	0.24 g	-1.4704	-0.6388	-0.6177	-2.4529	-0.9065	-0.3336

Come si può osservare da Tabella 17, i valori ottenuti non sono risultati soddisfacenti. In particolare, i valori negativi di Mb stanno ad indicare un mancato assorbimento da parte del campione.

Questi esiti potrebbe indicare un'impossibilità di riprodurre a pieno, in laboratorio, quanto avviene in un vero impianto industriale.

4.5.2. Risultati ottenuti a temperatura di 150°C

Per effettuare le prove di assorbimento a 150°C, oltre all'attrezzatura usata per le prove a 40°C, è stato utilizzato uno scambiatore di calore. Questo è in grado di scambiare continuamente calore attraverso l'uso di un fluido termico. Per poter realizzare le condizioni termiche desiderate, il campione è stato posto all'interno di un cilindro con camicia all'interno nella quale viene fatto scorrere un fluido termico durante la prova. La durata della prova rimane sempre di 30 minuti, con estrazioni anche a 10 e 20 minuti.

I parametri di partenza sono gli stessi riportati in Tabella 13.

All'aumentare delle temperature, a parità di condizioni, ci si aspetta di ottenere un miglioramento da parte dei campioni di bicarbonato di sodio (C7 e C9). Questo perché, nonostante le rese ottimali per calce idrata si raggiungano a temperature più basse rispetto a quelle necessarie al bicarbonato di sodio ($T_{calce} = 120^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$; $T_{bicarbonato} = 180^{\circ}\text{C} - 190^{\circ}\text{C}$) le percentuali di neutralizzazione di HCl rimangono maggiori da parte di bicarbonato (99%) piuttosto che dalla calce (88-90%). Inoltre, la temperatura ottimale di esercizio per il bicarbonato è tra i 180°C e i 190°C, ma la conversione di bicarbonato di sodio in carbonato di sodio comincia ad una temperatura di 140°C. Si può presumere, quindi, che alla temperatura in cui si svolge la prova (150°C) la conversione del bicarbonato sia già iniziata e che cominci ad essere presente un composto, il carbonato di sodio, con elevata superficie specifica ed elevata affinità con composti acidi.

I risultati medi delle due prove effettuate sono riportati in Figura 75.

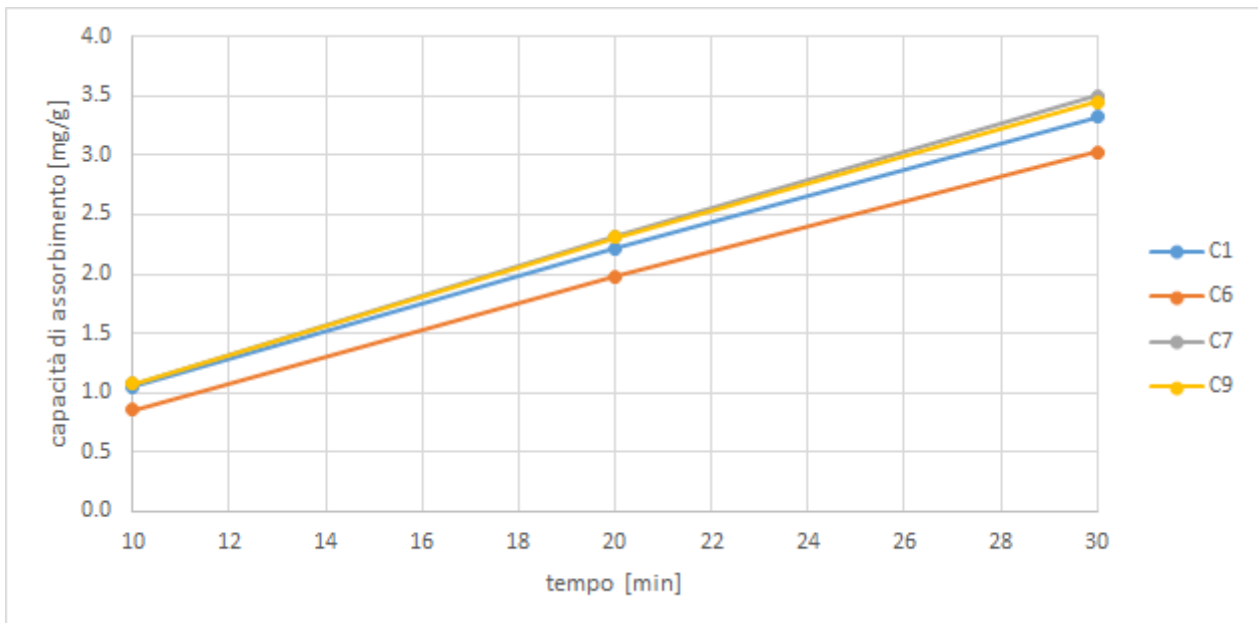


Figura 75. Andamento della capacità di assorbimento media ottenuta dalle prove a $T=150^{\circ}\text{C}$

Da Figura 75 si osserva come tutti i campioni presentino un andamento medio lineare.

I campioni di bicarbonato di sodio (C7 e C9) risultano effettivamente i più efficienti, con una capacità di assorbimento media superiore, anche se non troppo, rispetto agli altri. In questo caso è il campione C6 ad avere la capacità media di assorbimento più bassa.

La migliore capacità di assorbimento da parte dei campioni a base sodica potrebbe essere dovuta, come detto precedentemente, all'inizio della conversione dei campioni in carbonato di sodio e alla loro elevata efficienza di rimozione dell'HCl.

Per quanto riguarda i campioni di calce idrata, invece, la migliore capacità di assorbimento media da parte di C1 rispetto a C6 potrebbe dipendere dalla sua maggiore superficie specifica iniziale.

Di seguito sono riportate le immagini (Figura 76, Figura 77, Figura 78 e Figura 79) in cui è possibile osservare un confronto tra la capacità di assorbimento media dei campioni a 40°C e a 150°C .

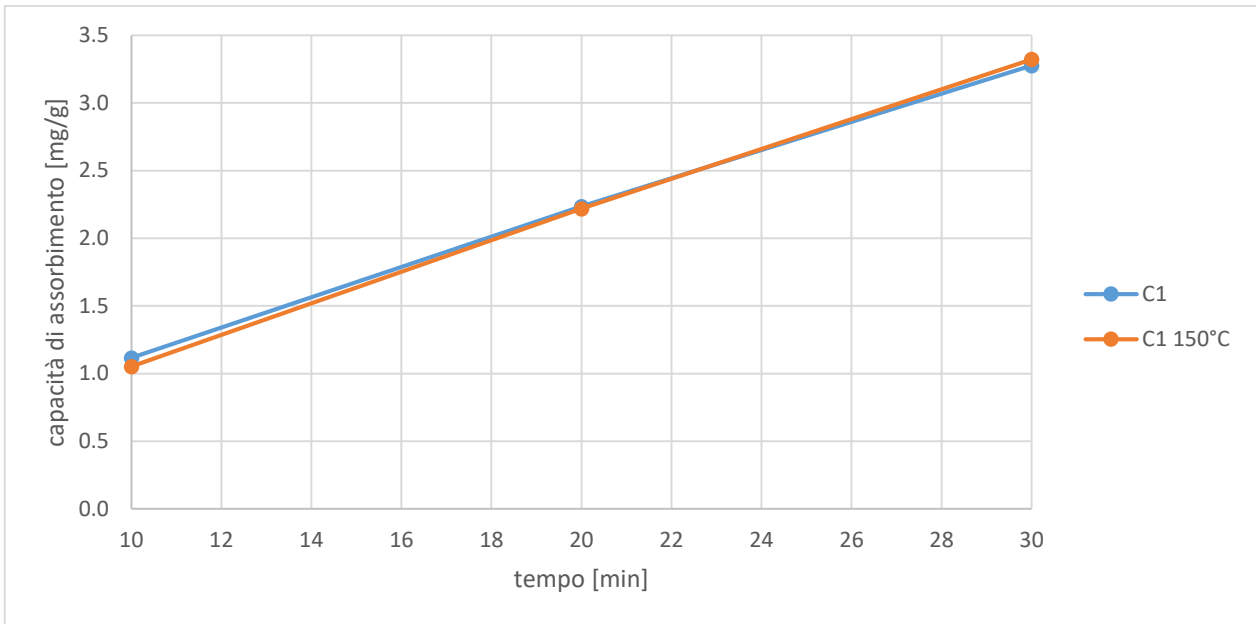


Figura 76. Confronto dei valori di capacità di assorbimento ottenuti dalle prove a 40°C e a 150°C per C1

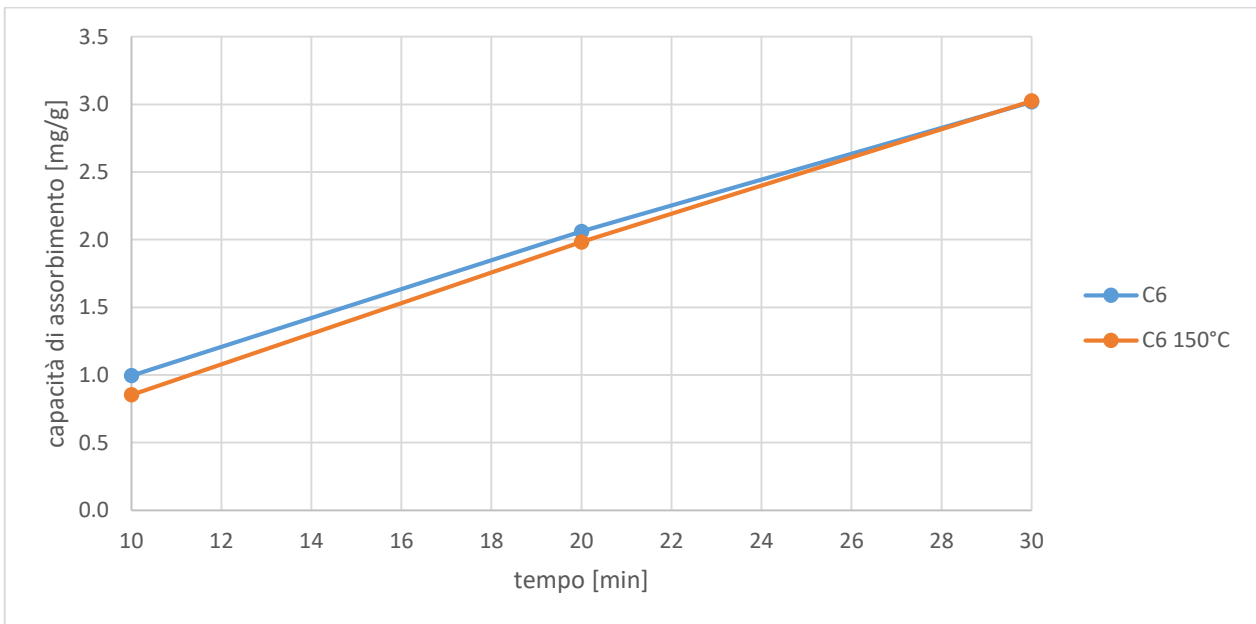


Figura 77. Confronto dei valori di capacità di assorbimento ottenuti dalle prove a 40°C e a 150°C per C6

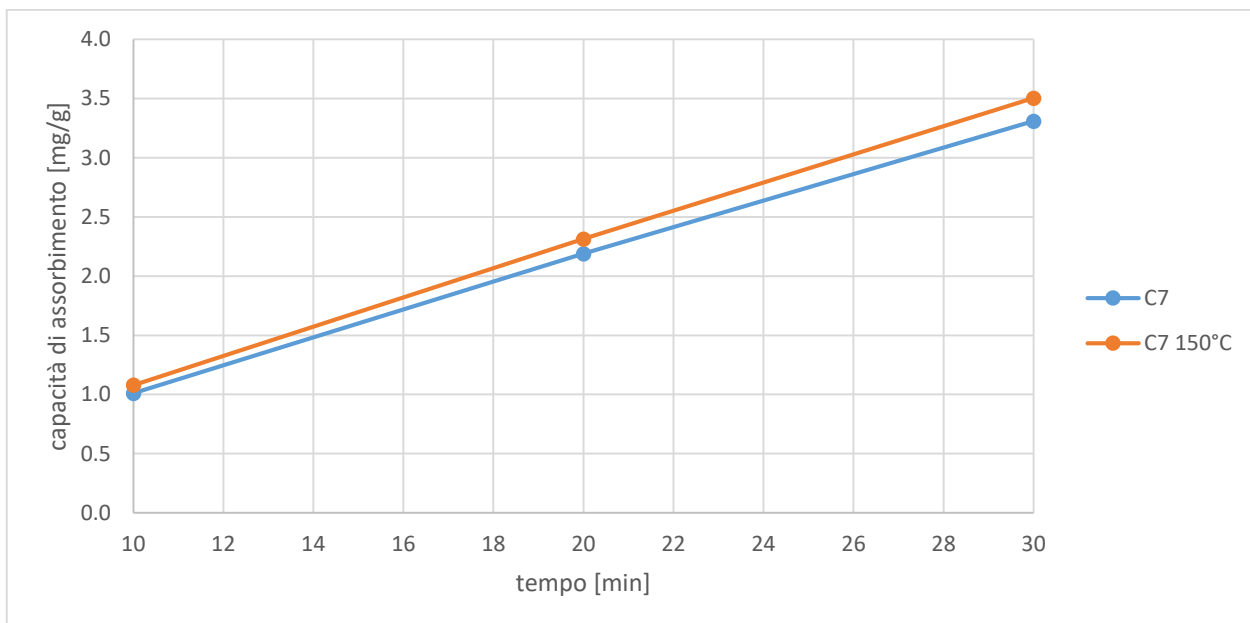


Figura 78. Confronto dei valori di capacità di assorbimento ottenuti dalle prove a 40°C e a 150°C per C7

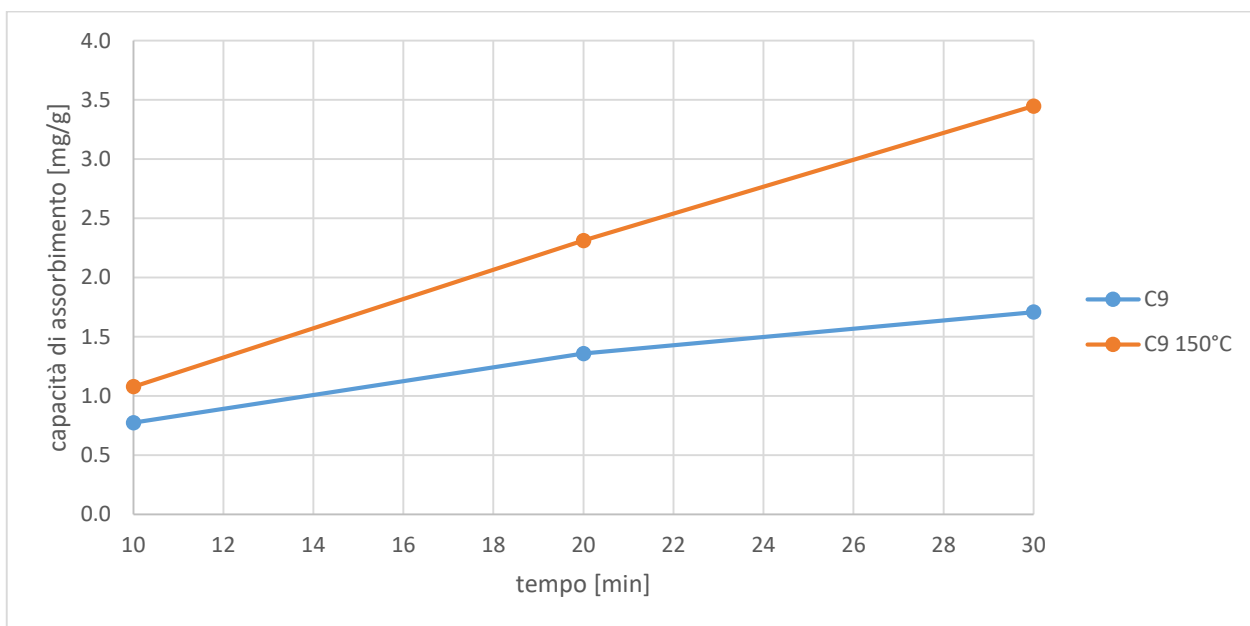


Figura 79. Confronto dei valori di capacità di assorbimento ottenuti dalle prove a 40°C e a 150°C per C9

Dalle immagini di confronto riportate sopra è visibile come le capacità di assorbimento medie per i campioni di calce siano pressochè uguali al variare della temperatura. Probabilmente sarebbe necessario lavorare a temperature più elevate per poter vedere un miglioramento nell'efficienza di assorbimento. Dai grafici di confronto dei campioni di bicarbonato di sodio, invece, è possibile notare un miglioramento nella capacità di assorbimento a 150°C. In particolare, il miglioramento risulta evidente per il campione C9, probabilmente svantaggiato inizialmente da una granulometria maggiore rispetto a quella degli altri campioni.

4.6. Risultati ottenuti dalle prove sui campioni reagiti

Al termine di ogni prova di assorbimento, i campioni sono stati conservati per poter essere riutilizzati per un'ulteriore misura della concentrazione di cloruri tramite cromatografo ionico.

Per effettuare questa misura, è stato prelevato 1 grammo di campione, il quale è stato poi miscelato in una soluzione acquosa (100 ml di acqua ultra-pura) per la durata di 4-5 ore. Infine, è stato filtrato a 0,45 µm e analizzato al cromatografo ionico.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 18.

Tabella 18. Valori di concentrazioni e masse di cloruri trattenuti dal campione

campione	C (ppm)	V (l)	Mb (mg)
C1	52.764	0.1	5.2764
	52.639	0.1	5.2639
C6	23.219	0.1	5.9657
	24.343	0.1	7.3029
C7	29.676	0.1	8.9028
	29.922	0.1	8.9766
C9	40.43	0.1	12.1290
	40.855	0.1	12.2565

Da un confronto tra i valori di massa assorbita misurata con quelli ottenuti dal bilancio di massa si è visto come, ad eccezione del C9, quest'ultimi risultino essere più alti.

Valori inferiori di massa assorbita misurata sui campioni reagiti potrebbero dipendere da due motivi:

- 1) Condizioni non ideali: in questo caso non è possibile garantire un'efficienza del campione del 100%;
- 2) Possibili composti del cloro non solubili presenti nel campione, che quindi non vengono quantificati.

5. Caso in condizioni reali

Partendo da alcuni dati reali si è cercato di fare una stima dei costi orari per determinare la scelta più conveniente per l'abbattimento di HCl tra i campioni a nostra disposizione.

I parametri iniziali, cui si è fatto riferimento, sono riportati in Tabella 19.

Tabella 19. Parametri iniziali di riferimento

Dati	valori	u.m.
QHCl/HF/SO2	180000	Nm3/h
CHCl	900	ppm
HF	15	ppm
SO2	150	ppm
T	150	°C
P	1.2	atm
t	0.5	H
R	0.0821	l-atm/k
t	1	H
costo calce idrata	150	€/t
costo bicarbonato	200	€/t

Sapendo che per abbattere 900 ppm di HCl, 15 ppm di HF e 150 ppm di SO₂ sono necessari 400 kg/h di bicarbonato, di seguito sono riportate le varie operazioni fatte per ottenere il quantitativo di bicarbonato necessario per abbattere solo la frazione di HCl.

Per prima cosa sono stati calcolati i volumi in ingresso dei vari gas acidi:

$$V_{HCl} = \frac{Q \cdot C_{HCl} \cdot t}{10^6} = 162 \text{ m}^3 = 162000 \text{ l}$$

$$V_{HF} = \frac{Q \cdot C_{HF} \cdot t}{10^6} = 2,7 \text{ m}^3 = 2700 \text{ l}$$

$$V_{SO_2} = \frac{Q \cdot C_{SO_2} \cdot t}{10^6} = 27 \text{ m}^3 = 27000 \text{ l}$$

Poi è stato ricavato il numero di moli per HCl, HF e SO₂ dalla formula inversa dei gas perfetti $PV = nRT$, ed infine, conoscendo il peso atomico del bicarbonato di sodio (84,007 g/mol), è stata calcolata la massa di bicarbonato necessaria per abbattere i singoli gas acidi:

$$mNaHCO_3 \text{ per abbattere HCl} = 296,3 \text{ kg}$$

$$mNaHCO_3 \text{ per abbattere HF} = 4,9 \text{ kg}$$

$$mNaHCO_3 \text{ per abbattere SO}_2 = 98,8 \text{ kg}$$

Si è assunto il valore di 296,3 kg di bicarbonato necessario per abbattere HCl, come valore corrispondente al Campione 7, ottenendo così i valori di costo orario riportati in Tabella 20.

Tabella 20. Costo orario di C7 per abbattere HCl

C7 (g)	C7 (t)	€/h
296296.3	0.2962963	59.26

Conoscendo i valori di capacità di assorbimento dei quattro campioni, ottenuti dalle prove di assorbimento, sono state calcolate le quantità equivalenti di C1, C6 e C9. Per prima cosa, è stata fatta una media di tutti i valori di capacità di assorbimento per ciascun campione, ottenendo i valori in Tabella 21.

Tabella 21. Capacità di assorbimento media per ciascun campione

	capacità assorbimento media [mg/g]
C1	2.0562
C6	1.9705
C7	2.2442
C9	2.2790

Le masse di C1, C6 e C9 sono state ottenute moltiplicando la massa di C7 per il rapporto tra la media della capacità di assorbimento del campione considerato e quella di C7. Una volta calcolata la massa in grammi e in tonnellate, sono stati ricavati i costi. Di seguito viene riportato un esempio per quanto riguarda C1.

$$\text{media cap ass C1/ media cap ass C7} = 0,9161$$

$$C1(g) = C7(g) \cdot 0,9161 = 271471,8 \text{ g}$$

$$C1(t) = 0,2714718 \text{ t}$$

$$C1(€/h) = C1(t) \cdot 150€/h$$

Lo stesso procedimento è stato svolto per C6 e C9.

In Tabella 22 si possono osservare i risultati ottenuti per ogni campione.

Tabella 22. Valori di massa e costi ottenuti per ciascun campione

	[g]	[t]	[€/h]
C1	271471.8	0.271471767	40.7
C6	260158.5	0.260158456	39.0
C7	296296.3	0.296296296	59.3
C9	300888.7	0.300888675	60.2

Osservando i valori ottenuti, il campione C6 di calce idrata risulta essere il più vantaggioso dal punto di vista di costi orari per l'abbattimento dell'HCl.

In generale, l'abbattimento di HCl con calce idrata risulta essere vantaggioso rispetto all'utilizzo di bicarbonato di sodio per due motivi:

- Costo inferiore del reattivo;
- Possibilità di utilizzo sia a basse temperature che alte temperature.

D'altro canto, è bene ricordare che la calce idrata manifesta bassa reattività al singolo passaggio, rendendo necessario prevedere più ricircoli; inoltre è necessario un elevato eccesso stechiometrico per ottenere l'abbattimento desiderato, ed infine porta alla produzione di residui solidi che devono essere smaltiti in discarica. Dal punto di vista ambientale, quindi, potrebbe non risultare la scelta migliore.

6. Conclusioni

I gas acidi sono sostanze aeriformi a pH acido, dannose, inquinanti e spesso corrosive. I composti acidi che scatenano maggiore interesse sono l'HCl, l'HF e l'SO₂ a causa del loro elevato impatto ambientale e sulla salute dell'uomo.

I sistemi di abbattimento di questi gas possono essere di tre tipologie: a secco, semisecco, o ad umido. Inoltre, sempre per il loro abbattimento, possono essere utilizzati agenti sorbenti a base di calce o di bicarbonato. La scelta di un tipo o di un altro dipende anche dalla temperatura alla quale si effettua il trattamento.

L'acido cloridrico è un gas acido richiesto in diversi processi industriali. Le sue emissioni sono principalmente legate all'incenerimento e combustione di rifiuti. Le tecnologie di abbattimento dell'HCl possono essere diverse, un esempio è dato dal sistema Duct Sorbent Injection (DSI), che consiste nell'immettere un agente sorbente nella linea i gas effluenti, mediante dispositivi di iniezione, in grado di reagire con questi e, soprattutto, di assorbire i gas acidi presenti.

Gli agenti sorbenti più utilizzati per il trattamento di HCl risultano essere la calce idrata e il bicarbonato di sodio. Per questo motivo sono stati utilizzati quattro campioni diversi, due di calce idrata (C1 e C6) e due di bicarbonato di sodio (C7 e C9), per effettuare le prove di assorbimento, al centro della tesi.

Le analisi al SEM hanno individuato campioni di calce composti da elementi grossolani, una frazione intermedia e una frazione fine, distribuiti abbastanza omogeneamente nello spazio. Gli elementi chimici individuati dall'analisi puntale sono stati principalmente il calcio, il carbonio, l'ossigeno; per quanto riguarda il Campione 6 è stato individuato anche del magnesio. Dai campioni di bicarbonato, invece, si può notare visivamente la presenza di elementi grossolani e intermedi (non si ha la presenza di una frazione fine), disposti in maniera più eterogenea nello spazio. In particolare, il campione C9 presenta grani di

dimensioni molto grandi dispersi nello spazio. Nel Campione C7, invece, sono stati individuati grani dalla forma particolare, definita "a stella", dovuti probabilmente all'unione di più grani. Gli elementi chimici principalmente presenti risultano essere il sodio, il carbonio e l'ossigeno. Da un'analisi puntuale su un grano "a stella" di C7 ha portato all'individuazione di un picco di cloro.

Dalle analisi XRD si è ottenuto che entrambi i campioni di calce sono costituiti principalmente da idrossido di calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Inoltre, è presente una percentuale di carbonato di calcio (CaCO_3), pari al 10,3% in C1 e al 17,8% in C6, che probabilmente rappresenta la porzione non convertita durante il processo di calcinazione. Nel Campione 6 viene confermata la presenza di una piccola percentuale di dolomite ($(\text{CaCO}_3) \cdot (\text{MgCO}_3)$) e una piccolissima percentuale di magnesio sotto forma di ossido di magnesio (MgO), che ad elevate temperature potrebbe migliorare la capacità di assorbimento del campione [4]. La presenza di magnesio sotto forma di ossido di magnesio e non di idrossido di magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) dipende dalle diverse modalità di idratazione. Per quanto riguarda i campioni 7 e 9, questi risultano costituiti interamente, o quasi, da bicarbonato di sodio (NaHCO_3).

Le prove ICP-MS permettono di determinare le percentuali in cui sono presenti diversi elementi all'interno dei campioni. I campioni di calce presentano percentuali maggiori di composizione di calcio, in particolare per quanto riguarda C1. A conferma di quanto visto dalle analisi precedenti, il campione C6 presenta anche percentuali di magnesio di poco meno del 10%, a differenza di C1. La composizione in percentuale dei campioni C7 e C9 risulta costituita per la maggior parte da sodio.

Per la caratterizzazione fisica del campione, l'analisi BET fornisce i valori di superficie specifica del campione e volume dei pori. Il campione C1 presenta valori di superficie specifica e porosità maggiori di circa quattro volte rispetto a quelle degli altri campioni. Maggiore superficie specifica e porosità stanno ad indicare una maggiore reattività del campione.

Le prove di assorbimento mostrano come, ad eccezione di C9, tutti gli altri campioni abbiano un andamento di capacità di assorbimento circa lineare. I Campioni C1 e C7 risultano avere una capacità di assorbimento migliore degli altri. La buona capacità di assorbimento di C1 è probabilmente dovuta alla sua elevata superficie specifica, mentre, per quanto riguarda C7, probabilmente dipende dalla sua natura di sorbente a base di sodio e quindi dalla sua efficienza di rimozione dell'HCl che può essere maggiore del 99% (a temperature ottimali). Il campione con valori di capacità di assorbimento peggiori risulta essere C9. Nonostante anche questo sia composto da bicarbonato di sodio, probabilmente risulta essere svantaggiato dalla dimensione maggiore dei suoi grani. Per ottenere migliori efficienze di abbattimento, infatti, bisognerebbe garantire dosaggi di bicarbonato di dimensioni granulometriche ridotte, così da avere una superficie specifica in grado di reagire col gas acido maggiore.

Le prove di assorbimento a 150°C confermano un andamento lineare nella capacità di assorbimento dei campioni C1, C6 e C7, ai quali si aggiunge anche C9. Il miglioramento evidente nel comportamento di C9 potrebbe dipendere dall'inizio della conversione del bicarbonato di sodio in carbonato di sodio. Quest'ultimo, infatti, ha un'elevata superficie specifica e un'elevata affinità coi composti acidi, che lo portano ad essere più performante nella neutralizzazione dell'HCl. Il campione C6 di calce idrata è quello che presenta l'andamento medio minore di capacità di assorbimento a questa temperatura. Dal punto di vista termodinamico i sorbenti a base di sodio risultano essere più efficienti di quelli a base di calcio.

Le analisi sui campioni reagiti permettono di fare un confronto tra la massa di cloro stimata tramite bilancio di massa e quella misurata nei campioni al termine della prova. Dal confronto emerge che, ad eccezione del C9, i valori di massa di cloro misurata sono minori dei valori attesi. Questo, probabilmente, è dovuto ad una dissoluzione non completa del cloro.

Al termine delle prove è stato riportato un caso in condizioni reali nel quale si è cercato di valutare, a partire da dati reali e da quelli ottenuti dalle prove di assorbimento, quale tra i campioni utilizzati potesse

essere il più conveniente in termini di costi orari per l'abbattimento di HCl. Da questa analisi è emerso che il campione C6 di calce idrata risulta essere quello più conveniente in termini di costi. Inoltre il suo impiego potrebbe essere consigliato per via del costo minore del reattivo (rispetto al bicarbonato di sodio) e per il suo utilizzo sia nelle tecniche di abbattimento a secco a bassa temperatura, che in quelle a temperature elevate.

Bibliografia

- [1] «Pratola_Dario_tesi.pdf»
- [2] «Techniques for the reduction of acid gases», *Best Available Techniques Reference Document (BREF)*, pp. 108-109, 2006
- [3] «Techniques for the reduction of acid gases», *Best Available Techniques Reference Document (BREF)*, pp. 107-108, 2006
- [4] «2018_04_AmadeiMonti.pdf»
- [5] «tesi_EMarotta_2023»
- [6] L.-P. Nethe e U. Stingl, «Special lime with high reactivity for the absorption of acid gas constituents», *Mater. Sci.*, vol. 61, fasc. 7
- [7] Jâbir Ibn Hayyân, «*Un grand chimiste*», 2002
- [8] L. B. Mekler, «On the problem of oncogene of tumour viruses», *Acta Viral.*, vol. 19, fasc. 6, pp. 501-508, nov. 1975
- [9] 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
- [10] 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
- [11] W. Büchner, G. Winter, R. Schliebs, e K.H. Büchner, *Chimica inorganica industriale*. Piccin, 1996.
- [12] 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
- [13] «hpa_hydrogen_chloride_toxicological_overview_v1.pdf»
- [14] «SICNUC-P000-036.pdf»
- [15] «hydrochloric_acid_handbook.pdf»
- [16] J. R. Richards, «APTI Course 415 Third Edition»
- [17] 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. Disponibile su: <http://data.europa.eu/doi/10.2760/949>
- [18] 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. Disponibile su: <http://data.europa.eu/doi/10.2760/761437>
- [19] 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
- [20] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, e D. Wei, *Solid state physics*, Revised edition. Singapore: Cengage Learning Asia Pte Ltd, 2016

[21] 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

[22] Tesi_Magistrale_Francesca_Romanini.pdf

[23] Tesi Magistrale Gianni De Lillo.pdf

[24] Ravina, M.; Marotta, E.; Cerutti, A.; Zanetti, G.; Ruffino, B.; Panepinto, D.; Zanetti, M. Evaluation of Ca-Based Sorbents for Gaseous HCl Emissions Adsorption. *Sustainability* 2023, 15, 10882. <https://doi.org/10.3390/su151410882>