



AMBIENTE

e termovalorizzazione

**RILASCI NELL'AMBIENTE
E BILANCI DI MATERIA
DI MICROINQUINANTI ORGANICI:
UN'ANALISI APPROFONDATA
SULL'IMPATTO DEGLI IMPIANTI
DI TERMOVALORIZZAZIONE
DI RIFIUTI URBANI.**

M. Grosso, L. Biganzoli, S. Cernuschi
 Diar, Sez. Ambientale, Politecnico di Milano.

documento

INQUINAMENTO

Formazione di rifiuti urbani



La formazione e l'emissione di diossine dagli impianti di incenerimento dei rifiuti è stata soggetta a numerosi studi durante l'ultimo decennio, ma pochi di essi si sono focalizzati sull'intero bilancio di massa dell'impianto [1, 2, 3, 4]. Il presente lavoro descrive uno studio sperimentale effettuato su un impianto di termovalorizzazione di rifiuti solidi urbani, finalizzato a quantificare i rilasci di microinquinanti organici (diossine, furani e Pcb) in ambiente. Oltre alla valutazione dell'emissione attraverso le scorie, le ceneri volanti, i fumi, i fanghi e le acque reflue prodotti dall'attività di termodistruzione dei rifiuti, è stata quantificata la contaminazione del rifiuto alimentato all'impianto. In tal modo è stato possibile valutare se l'impianto si comporta nel suo complesso come un "distruttore" o un "produttore" di diossine.

I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti per altri impianti di termovalorizzazione assoggettati a valutazioni analoghe in passato, al fine di valutare l'efficienza del processo di combustione e della linea di depurazione degli effluenti gassosi.

La valutazione ha seguito l'approccio integrato proposto dalla Direttiva Comunitaria 2008/1/CE (Direttiva Ippc: "Integrated Pollution Prevention and Control"), che sottolinea la necessità di adottare una visione integrata che eviti, laddove è possibile, il semplice trasferimento della contaminazione da un comparto ambientale all'altro.

Materiali e metodi

L'impianto sottoposto ad indagine sperimentale è situato in Nord Italia ed è dotato di due linee identiche in grado di trattare globalmente 600-700 t/giorno di rifiuto, di cui il 70% sono costituiti da Rsu e i restanti sono rifiuti speciali non pericolosi, rifiuti sanitari e fluff da residui di demolizione degli autoveicoli (Car-Fluff). La linea di depurazione degli effluenti gassosi è basata su un processo integrato secco/umido e prevede, nell'ordine, il condizionamento dei fumi in uscita dalla caldaia che ne abbassa la temperatura a 150°C e rimuove le ceneri volanti più grossolane; un processo a secco di neutralizzazione dei gas acidi e di adsorbimento dei microinquinanti rispettivamente con dosaggio di Sorbalit e carbone attivo (CA); un filtro a maniche (FF); una torre di lavaggio finalizzata al completamento della rimozione dei gas acidi e dei microinquinanti con dosaggio di soda e Tmt15 ed un sistema catalitico per la rimozione degli ossidi di azoto (Scr), con dosaggio di ammoniaca. Lo studio ha previsto il campionamento giornaliero per una settimana di tutti i flussi in ingresso ed in uscita dall'impianto. Sono stati prelevati campioni medi settimanali dell'acqua di alimentazione alle torri di lavaggio (ScrubberIN), delle scorie (Sco), delle polveri di caldaia (PolC), delle polveri del quencher (PolQ), delle polveri del filtro a maniche (PolFF), dello spurgo della torre di lavaggio (ScrubberOUT), dei fanghi, del refluo in ingresso al depuratore (DepIN), del refluo depurato (DepOUT) e dei fumi al camino. Solamente per il rifiuto è stato prelevato un solo campione giornaliero di 156 kg il secondo giorno della campagna. Il campionamento dell'emissione gassosa è stato eseguito seguendo le indicazioni della Uni EN 1948/2006 per quanto riguarda gli inquinanti organici.

In entrambi i casi il campionamento del particolato ha previsto l'identificazione di tre classi dimensionali ($d > 10 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$; $d < 2,5 \mu\text{m}$). Per la determinazione dei microinquinanti organici sono stati seguiti i metodi Epa 1613 per le Pcdd/F ed Epa 1668a per i Pcb.

Risultati e discussione

Bilancio di materia dei microinquinanti organici

Il bilancio di materia di diossine e Pcb è riportato in Tabella 1. I risultati mostrano un rilascio complessivo di 33,8 μg Who-Teq per tonnellata di rifiuto, con una contaminazione del rifiuto di 43 μg Who-Teq t^{-1} . Il flusso di microinquinanti emesso complessivamente nell'ambiente durante la campagna di indagine sperimentale è inferiore al loro contenuto nel rifiuto; l'impianto risulta dunque in grado di ridurre il carico ambientale di tutti i microinquinanti organici.

L'eventuale processo di formazione delle diossine che segue la loro distruzione in caldaia è di scarsa entità ed inoltre la presenza del catalizzatore a valle della torre di lavaggio dei fumi riduce ulteriormente le emissioni di diossine nell'ambiente.

Osservando l'Mbf (Mass Balance Factor), ossia il rapporto tra l'emissione complessiva di microinquinanti e la loro presenza nei flussi alimentati all'impianto, si rileva una riduzione delle diossine di quasi il 50% in massa e di circa il 20% in tossicità.

Malgrado siano stati condotti pochi studi comprensivi della misura di tutti i flussi in ingresso ed uscita dagli impianti, i bilanci di massa effettuati su moderni impianti di incenerimento e riportati in letteratura conducono generalmente a risultati analoghi, con l'impianto di incenerimento che svolge un ruolo di "distruttore" di diossine anche quando le polveri dei filtri non sono specificamente trattate ma sono smaltite come un flusso di scarto [5, 6]. L'aspetto più critico in valutazioni di questo tipo è sicuramente correlato alla rappresentatività del campione di

rifiuti analizzato. Questo problema è stato documentato anche in altri riferimenti bibliografici. Abad *et al.* [4] riportano di un bilancio di massa di diossine effettuato su un impianto di incenerimento alla scala reale spagnolo nel quale sono stati considerati due differenti campioni di rifiuto. Durante la prima campagna sono stati osservati processi di riformazione di diossine lungo la linea fumi (ingresso: 1,33 g-Teq anno^{-1} ; uscita: 4,64 g-Teq anno^{-1}); il secondo campionamento ha mostrato invece la presenza di fenomeni di distruzione termica dei microinquinanti organici (ingresso: 9,62 g-Teq anno^{-1} ; uscita: 1,92 g-Teq anno^{-1}). Van Caneghem *et al.* [7] hanno condotto una valutazione sperimentale su un impianto dotato di forno a griglia: il rapporto ingresso/uscita è risultato di circa 0,3-3,2 per gli effetti



non-cancerogeni e 0,1-2 per quelli cancerogeni. L'intervallo, in entrambi i casi, è dovuto alla difficoltà di ottenere un campione di rifiuti realmente rappresentativo. In Figura è rappresentata la ripartizione percentuale delle diossine nei flussi campionati. La maggior parte delle diossine si concentra nei residui solidi, con le polveri del filtro a maniche che danno il maggior contributo alla tossicità totale (più del 50% dell'emissione totale e quasi il 70% in termini di soli congeneri tossici), a causa dell'utilizzo del carbone attivo che favorisce l'adsorbimento dei composti in fase vapore. La ripartizione delle diossine nelle scorie è piuttosto elevata rispetto ai valori di letteratura. Lin *et al.* [8] e Morleo (2005) indicano una presenza di diossine nelle scorie di circa il 3%, tuttavia un'elevata presenza di diossine nelle ceneri pesanti è stata osservata anche da Grosso [9] e Grosso *et al.* [1]. Trascurabili sono il contributo alla tossicità del refluo depurato e dei fumi.

Confronto con altri impianti

Si propone il confronto tra l'impianto sottoposto ad indagine sperimentale ed altri termovalorizzatori situati in Nord Italia e dotati di forno a griglia, dei quali si riportano le caratteristiche in Tabella 2 ed in Tabella 3.

Il primo impianto (Grosso *et al.*, 2005) è molto vecchio e presenta delle tecnologie di depurazione

ormai obsolete che non sono in grado di garantire le prestazioni raggiunte dagli altri termovalorizzatori studiati. In linea fumi è dotato, infatti, solamente di un depolveratore elettrostatico (Esp) e di una colonna di lavaggio.

Il secondo impianto (Marras e Silvestrini, 2004) è stato ammodernato alla fine degli anni '90 per garantire il rispetto del DM 503/97 con l'aggiunta tra l'elettrofiltro e la colonna di lavaggio, già presenti, di un sistema di assorbimento a secco dei gas acidi e di adsorbimento dei microinquinanti con dosaggio di calce e CA ed un FF. Per la rimozione degli ossidi di azoto si è adottato un sistema di riduzione selettiva non catalitica (Sncr), di più facile retrofit, con dosaggio di urea in caldaia. Per migliorare l'abbattimento delle emissioni di microinquinanti al camino, è stato sperimentato il dosaggio di CA nella soluzione basica della colonna di lavaggio e la sostituzione della calce con una miscela di calce e CA (Sorbalit).

Il terzo impianto (Grosso *et al.*, 2005) è stato adeguato nel 1992 e presenta in linea fumi un FF per la rimozione delle polveri, la colonna di lavaggio per la rimozione dei gas acidi e l'Scr, funzionante ad una temperatura di circa 300°C, per abbattere gli NO_x e i microinquinanti organici.

Il quarto impianto (Grosso *et al.*, 2005) è del 2001 e rispetto ai primi tre impianti è sicuramente

Emissione specifica (g t_{RSU}⁻¹)

	Pcdd/Fs+PCBs	Who-Teq
Rifiuto	3343,617	43,220
ScrubberIN	0,032	0,001
<i>Totale IN</i>	3343,949	43,221
Scorie	400,725	4,500
PoIC	165,049	2,924
PoIQ	118,815	2,429
PoIFF	1072,418	23,853
Fanghi	42,385	0,132
DepOUT	0,300	0,001
Fumi*	0,037	0,002
<i>Totale OUT</i>	1799,729	33,841
<i>MBF</i>	0,54	0,78

innovativo. Presenta una linea fumi tutta a secco con un Esp per la rimozione della gran parte del particolato, seguito dal dosaggio di bicarbonato di sodio e CA per la rimozione dei gas acidi e dei microinquinanti.

L'alimentazione degli additivi assorbente e adsorbente avviene separatamente, in funzione delle rispettive temperature ottimali di funzionamento e la rimozione delle polveri in due stadi permette il recupero del bicarbonato di sodio. I prodotti di reazione con i gas acidi vengono infatti separati dal FF e sono poco contaminati dal resto delle polveri che vengono rimosse nell'Esp. Il reattore catalitico funziona ad una temperatura operativa di 260°C ed è dimensionato per il solo controllo degli ossidi di azoto, pur funzio-

Tabella 1 - Portate specifiche di diossine in ingresso ed in uscita dall'impianto.

Tabella 2 - Caratteristiche tecniche degli impianti messi a confronto.

Impianto	Anno di inizio attività	Capacità (t _{RSU} d ⁻¹)	Apcd	Reagenti	Fonte bibliografica
Msw 1	Fine anni '70	120 x 2	Esp+W/S	-	Grosso <i>et al.</i> , 2005
Msw 2	Fine anni '70 (adeguato nel 1998)	75 x 3 FF+W/S	Sncr+Esp+DA+Sorbalit, soda, CA	urea, calce, CA,	Marras e Silvestrini, 2004
Msw 3	Fine anni '80 (adeguato nel 1992)	160 x 2	FF+W/S+Scr	soda, ammoniaca	Grosso <i>et al.</i> , 2005
Msw 4	2001	225 x 2	Esp+DA+FF+Scr	bicarbonato di sodio, CA, ammoniaca	Grosso <i>et al.</i> , 2005
Msw 5	2001	480 x 3	Sncr+Esp+DA+FF	urea, calce, CA	Corno, 2005
Msw 6	L1: inizi anni '80 L2: inizi anni '90 L3 :2004	36 60 100	Sda+Esp Esp+W/S Sncr+Esp+DA+FF	latte di calce Soda urea, bicarbonato	Morleo, 2005 di sodio, CA
<i>Msw oggetto dello studio</i>	<i>2005</i>	<i>350 x 2</i>	<i>Quencher+DA+FF+Tmt15, ammoniaca</i>	<i>Sorbalit, soda,</i>	<i>Presente studio</i>

Note:

Apcd: Air Pollution Control Devices, Sncr: riduzione selettiva non catalitica, Scr: riduzione selettiva catalitica, Esp: precipitatore elettrostatico, Sda: assorbimento a semi secco, DA: assorbimento a secco, W/S: assorbimento a umido, FF: filtro a maniche

Impianto	Scorie (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)	Polveri di caldaia (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)	Ceneri del quencher (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)	Ceneri Esp (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)	Ceneri FF (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)	Fanghi (kg _{ss} t _{RSU} ⁻¹)
Msw 1	161,2			11,3 ^c		1,2
Msw 2	139,1-153 ^c			6-10,8	7,1-14,3	0,5-0,7
Msw 3	196-221	5			9-12	0,2-0,4
Msw 4	120-133	4,4-4,7		23,1-24,7	11,5-13,4	
Msw 5 ^a	120-159	10,8-40 ^c			21,8-28,4	
Msw 6: L1+L2 ^b	327,47 ^{c,d}	17,85 ^{c,e}				4,5
Msw 6: L3 ^b	298,36			19,3	25,74	1,47
Msw oggetto dello studio ^f	252,88	5,92	8,89		22,99	0,48

Note:

*: riferite al gas secco e all'11% di O₂

a: si riferiscono alla fase di collaudo dell'impianto

b: tutte le produzioni di residui solidi sono riferite alla sostanza tal quale

c: comprendono le ceneri di caldaia

d: comprende le ceneri di caldaia delle linea 1

e: comprende le ceneri di caldaia della linea 2

f: tutti i residui solidi ad eccezione dei fanghi e le emissioni gassose fanno riferimento alla sola linea 1



Tabella 3 - Produzione specifica dei residui solidi, liquidi e gassosi dei cinque impianti a confronto.

Emissione specifica (g l-Teq t_{RSU}⁻¹)

	Scorie	PoIC	PoIQ	PoIESP	PoIFF	Fanghi	DepOUT
Msw 2	3,3-11,3 ^a			9,5-10,8	21,9-24,1	1,76-1,82	0,03
Msw 3	0,01-7,6				1,4-5,1 ^a	0,001-0,2	0
Msw 4	3	0,7		23,4	9,9		
Msw 5*	1,2			33 ^c	17		
Msw 6:							
L1+L2	1,4			15,43		5,17	0,015
L3	0,97-1,04			3,71-4,89	24,29-86,43	1,6	0,00-0,003
Msw oggetto dello studio**	4,5	2,93	2,43		23,85	0,13	0,001

Tabella 4 - Rilasci di diossine dagli impianti studiati.

Note:

*: impianto in fase di collaudo

** :flussi espressi in g Who-Teq t_{RSU}⁻¹

a: contiene le ceneri di caldaia



nando anche come presidio finale nei confronti delle diossine. L'impianto 5 [10] prevede un sistema Sncr per la rimozione degli ossidi di azoto, seguito da un Esp per la rimozione del particolato. L'abbattimento dei gas acidi e dei microinquinanti avviene mediante dosaggio di calce e CA a monte del FF. L'impianto 6 (Morleo, 2005) è costituito da tre linee. La prima è la più vecchia, risalente agli anni '80, e presenta un sistema di assorbimento dei gas acidi a semisecco con dosaggio di latte di calce. La seconda linea, degli anni '90, è dotata di un Esp per la rimozione del particolato e di una colonna di lavaggio per i gas acidi. La terza linea presenta un sistema

di abbattimento degli ossidi di azoto non catalitico con dosaggio di urea seguito da un Esp. La rimozione dei gas acidi e dei microinquinanti è a secco con dosaggio di bicarbonato e CA a monte del FF. In Tabella 4 si riportano le emissioni specifiche complessive e per singolo residuo di diossine e furani negli impianti considerati. Malgrado le differenti linee di depurazione degli effluenti gassosi, i termovalorizzatori dotati di Scr (impianto oggetto dello studio e impianti 3 e 4) presentano mediamente emissioni di microinquinanti organici inferiori rispetto alle situazioni in cui si utilizza un sistema non catalitico (impianti 2, 4, 5). Ciò è dovuto al fatto che l'Scr,

benché specificamente dimensionato per la rimozione degli NO_x, può agire promuovendo la conversione delle diossine presenti in fase vapore. Per l'impianto studiato, un'ulteriore riduzione dell'emissione di diossine può essere correlata alla presenza del quencher che riduce rapidamente la temperatura dei fumi al di sotto dell'intervallo di formazione delle diossine.

L'effetto del mancato uso di carbone attivo, che favorisce il trasferimento dei microinquinanti dalla fase vapore a quella solida anziché la loro distruzione, è ben visibile nell'impianto 3, dove non è presente alcun processo di adsorbimento a secco a monte dell'Scr e l'emissione totale di

Refluo depurato ($m^3 t_{RSU}^{-1}$)	Fumi al camino* ($m^3 t_{RSU}^{-1}$)
5	8.003,6
3,7-4,1	6.078-6.320
2,1	5.114-5.331
	7.240-7.505
	4.367-5.683
2,59	4.985,86
0,67	6.371,6-9.205,6
0,60	6.575,34



Fumi	Tot
0,3-4	44,3-45,1
0,03-2	1,51-10,44
0,05	37
0,08	51,7
1,41	23,41
0,04-0,07	31,9-92,75
0,002	33,84



Pcdd/Fs è la più bassa misurata. Per quanto riguarda i singoli residui, la contaminazione delle scorie è in linea con gli impianti 2 e 3 ma superiore a quella degli impianti 4, 5, 6. L'elevata emissione di diossine tramite le scorie potrebbe essere legata alle caratteristiche del forno e all'elevata presenza di incombusti nelle stesse, in quanto la produzione specifica di scorie degli impianti analizzati è abbastanza costante. La contaminazione delle polveri del FF è analoga a quella riscontrata negli impianti 2 e 5, in cui il carbone attivo viene dosato assieme alla calce, decisamente superiore rispetto a quella riscontrata nell'impianto 3, dove non viene usato carbone attivo

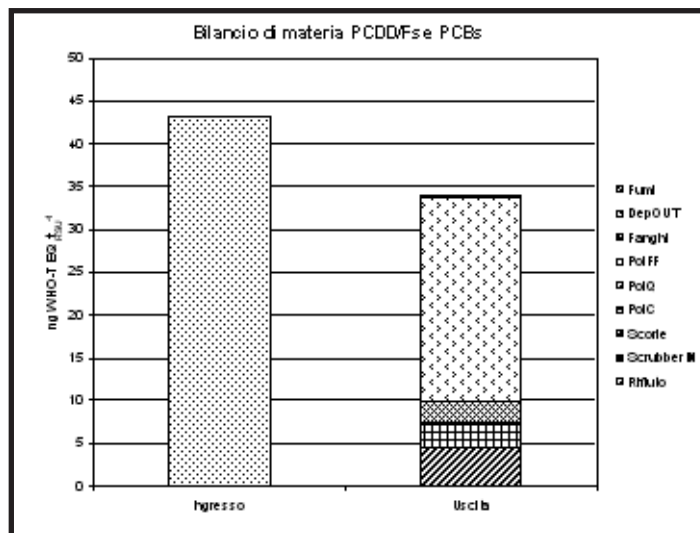


Figura - Ripartizione percentuale delle diossine nei campioni prelevati.

ed i processi di adsorbimento sono trascurabili. L'elevata concentrazione osservata nell'impianto 6 è probabilmente legata ad un cattivo funzionamento dell'elettrofiltro situato a monte del filtro a maniche (Morleo, 2005). La contaminazione dei fanghi è praticamente trascurabile, in quanto le diossine sono composti poco solubili, ed è confrontabile solamente con quella dell'impianto 3. Elevate concentrazioni di diossine nei fanghi sono state osservate solamente negli impianti in cui il carbone attivo viene addizionato nello scrubber (impianto 2) o in cui non è presente a monte dello scrubber uno stadio di depolverazione ad alta efficienza (L1, L2 dell'impianto 6). La presenza di diossine nei fumi è quasi nulla, in linea con quella degli impianti più moderni dotati delle migliori tecnologie di depurazione degli effluenti gassosi. Alte concentrazioni di diossine al camino sono state osservate solo per l'impianto 6 (L1 e L2), dove non viene utilizzato carbone attivo, e per l'impianto 2, a causa delle misurabili conseguenze dell'effetto memoria nella torre di lavaggio.

Conclusioni

L'impianto analizzato è in grado di garantire un buon livello di abbattimento dei microinquinanti organici presenti nell'effluente gassoso. Lo studio sul rilascio in ambiente dei microinquinanti organici ha permesso di stimare un'emissione complessiva di Pcdd/Fs e Pcbis pari a circa 33,8 g Who-Teq t_{RSU}^{-1} , a fronte

di una presenza nel rifiuto di circa 43 g Who-Teq t_{RSU}^{-1} . Complessivamente l'emissione in ambiente di Pcdd/Fs e Pcbis risulta pari a circa il 50% di quanto alimentato all'impianto. In termini di tossicità equivalente, invece, l'impianto garantisce una riduzione del carico di diossine nell'ambiente di circa il 22%. Il rilascio di diossine è associato prevalentemente ai residui solidi dell'impianto; in particolare le polveri del FF contribuiscono per il 70% a quella dei soli congeneri tossici. Dal confronto con gli altri impianti emerge il ruolo secondario che viene ricoperto dalla torre di lavaggio nella depurazione degli effluenti gassosi. Di notevole importanza nel ridurre l'emissione complessiva di diossine in ambiente, tramite la loro ossidazione, è invece l'Scr localizzato in posizione tail end.

BIBLIOGRAFIA

[1] M. Grosso *et al.*, *Chemosphere* 2007, **67**, 118.
 [2] M. Giugliano *et al.*, *Chemosphere*, 2001, **43**, 743.
 [3] M. Giugliano *et al.*, *Chemosphere*, 2002, **46**, 1321.
 [4] M.A. Abad Adrados *et al.*, *Chemosphere*, 2000, **40**, 1143.
 [5] J. Vehlou, State of the art of incineration technologies. Venice 2006 - Biomass and Waste to Energy Symposium, Venice (Italy), Cisa, Environmental Sanitary Engineering Centre, Italy.
 [6] S. Marklund, Emissions of dioxins in flue gases. "Waste to Energy-state of the art and latest news", Iswa Beacon Conference, Malmo (Sweden), Iswa, 2003.
 [7] J. Van Caneghem, (under review): Toxicity weighed mass balance for Pops in hazardous and municipal solid waste incinerators.
 [8] Y.S. Lin *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**, 954.
 [9] M. Grosso, Post-combustion Pcdd/F formation and destruction mechanisms: experiences in a full scale waste incineration plant. PhD thesis, Politecnico di Milano, 2000.
 [10] L. Corno Analisi delle prestazioni ambientali di un impianto di termovalorizzazione di rifiuti durante le prove di collaudo. Tesi di laurea, Politecnico di Milano, 2005.