



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

PRODUZIONE DELL'AMMONIACA

Premessa:

L'impianto di produzione di ammoniaca di Ferrara oggetto della dichiarazione di Autorizzazione Integrata Ambientale si configura come impianto di reforming con vapore tradizionale e quindi il paragone con le tecniche applicate rispetto a quelle applicabili va inquadrato nella specifica tecnologia impiantistica utilizzata; pertanto le tecnologie alternative quali:

- a) Reforming autotermico a scambio di calore.
- b) Reforming primario con eccesso di aria nel secondario.

Non vengono considerate in quanto non paragonabili con la tecnologia attualmente installata. Seppure tali tecnologie in qualche caso possono dare performances di tipo ambientale e/o energetico migliori la conversione dell'impianto esistente alle tecnologie menzionate risulta impraticabile in quanto per la tecnologia b) essa non risulta applicabile all'impianto oggetto della presente relazione in quanto comporterebbe il completo redesign del front end dell'impianto e la sua ricostruzione ex novo, infatti tutta la zona di conversione e di rimozione della CO₂ risulterebbero sottodimensionate rispetto alla quantità di aria in più che verrebbe richiesto di alimentare, inoltre tale tecnica richiede anche l'installazione di una sezione di rimozione dell'aria in eccesso alimentata prima dell'invio dei gas di sintesi alla sezione di conversione cosa non fattibile per la indisponibilità di spazi nel layout esistente.

Per quanto riguarda la tecnologia a) essa addirittura è proponibile solo come alternativa nel caso di costruzione ex novo di impianto per le limitazioni alla capacità produttiva ottenibile che risulta ancora inferiore rispetto a quella raggiungibile con altre tecnologie.

Nella relazione descrittiva le BAT per impianti ammoniaca a reforming con vapore di tipo tradizionale vengono descritte le tecniche specifiche applicabili a singole sezioni di impianto, si ritiene utile specificare nuovamente che queste tecniche non possono essere a volte applicabili tutte contemporaneamente ma risulta possibile solamente una loro opportuna combinazione al fine di ottimizzare i costi di installazione ed esercizio con le performances ambientali raggiungibili.

Informazione sulle specifiche tecniche applicate e applicabili.

La lista che segue indica le tecniche descritte in questa sezione ed applicabili per l'impianto :

1. Rimozione dell'ammoniaca dai purge e flash gas nella sezione di sintesi dell'ammoniaca.
2. Pre-reformer.
3. Bruciatori a bassa emissione di NO_x
4. stripping del condensato di processo e riciclo dello stesso come acqua per alimentare i boiler.
5. Recupero dei metalli e recupero dei catalizzatori utilizzati da parte di industrie specializzate.
6. Desolforazione a bassa temperatura.
7. Sistemi di rimozione della CO₂ con solventi migliorati.
8. Sistemi di rimozione della CO₂ con assorbenti solidi.
9. Raffreddamento indiretto del reattore di sintesi dell'ammoniaca.



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

10. Utilizzo di particelle più piccole di catalizzatore nei convertitori dell'ammoniaca.
11. Utilizzo di un doppio reattore di sintesi dell'ammoniaca.
12. Reazione di shift isoterma.
13. Catalizzatore a base non ferrosa per la sintesi dell'ammoniaca.
14. Aria di combustione preriscaldata.
15. Uso di turbine a gas per azionare il compressore di aria processo.
16. Recupero dell'idrogeno dal gas purificato della sintesi dell'ammoniaca.
17. Riduzione non selettiva degli ossidi di azoto con ammoniaca.
18. Audits sul consumo energetico.
19. Advanced process control.
20. Purificazione dei gas di sintesi mediante lavaggio con azoto liquido.
21. Ottimizzazione delle fasi di avvio e fermata impianto.

1. Rimozione dell'ammoniaca dallo spurgo e dai flash gas nella sezione di sintesi dell'ammoniaca

Applicata

Il recupero dell'ammoniaca dalla spurgo dei gas di flash riduce le emissioni di NO_x . I gas di spurgo e di flash sono generalmente bruciati nella caldaia ausiliaria. L'ammoniaca presente in questi gas aumenta significativamente la formazione di NO_x .

Si tratta di una tecnica applicata utilizzando due diverse colonne di lavaggio in pressione con acqua demineralizzata, i gas in uscita dalle colonne di lavaggio sono praticamente privi di ammoniaca e quindi non danno origine a formazione di NO_x aggiuntivi quando vengono bruciati. La soluzione recuperata di NH_3 viene sia riciclata nella sezione di reforming del processo come fonte di vapore e l'ammoniaca decomposta ad idrogeno ed azoto evitando qualsiasi spurgo al di fuori dell'impianto.

2. Pre - reformer

Non applicata

L'utilizzo di un pre-reformer pur consentendo di diminuire il firing nel reformer primario e quindi diminuire l'emissione di NO_x non avrebbe comportato un guadagno significativo in termini di emissioni totali per l'impianto oggetto di autorizzazione perché avrebbe comportato l'utilizzo di un fornello di surriscaldamento vapore dato il minore calore recuperabile dai fumi di uscita del reformer primario. Si è pertanto preferito privilegiare il recupero di calore ad alta entalpia senza utilizzo di un fornello di surriscaldamento del vapore prodotto.

3. Bruciatori a bassa emissione di NO_x

Parzialmente applicata

Pur avendo l'impianto in oggetto come fonte emissiva di ossidi di azoto un unico camino denominato C1, a questo afferiscono due diversi contributi derivanti dal forno di reforming vero e proprio e dalla caldaia ausiliaria di processo. Quantitativamente i diversi contributi non sono distinguibili in quanto i vari recuperi energetici installati lungo i collettori dei gas di scarico non consentono un campionamento significativo separato della portata e della concentrazione degli inquinanti nei gas combusti. Pertanto l'emissione in oggetto viene considerata come unica. Circa la tipologia di bruciatori installati si può affermare che quelli del forno di reforming sono a bassa emissione di NO_x in quanto di piccole dimensioni, alimentati con aria ambiente a tiraggio per effetto venturi dell'ugello di alimentazione del metano, compensando queste caratteristiche con il loro numero elevato (672 bruciatori). Diverso il discorso per i bruciatori installati nella caldaia ausiliaria di processo che sono in



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

numero limitato (6 bruciatori di tipo a "barrel" disposti su tre file di due bruciatori ciascuna dotati di 8 lance gas disposte su due tori, uno alimentato a gas metano ed un altro alimentato a gas di spurgo), di grande capacità e aventi una temperatura di fiamma elevata essendo alimentati inoltre con aria preriscaldata per questi bruciatori la tipologia installata a detta del fornitore Ansaldo Breda non può essere definita come a bassa emissione di NO_x. E' stato richiesto ad Ansaldo Breda (società costruttrice della caldaia) di fornire supporto tecnico per definire le modalità di campionamento ed analisi dei gas in uscita sia dalla caldaia ausiliaria che dal forno di reforming individuando dei punti di campionamento ed analisi ritenuti significativi, per poter disporre di dati di emissione affidabili, i risultati sono riportati nella relazione allegata (all. B.18.3.8) dove si evidenzia come le emissioni dei bruciatori non sono costanti ma variano significativamente al variare del carico termico richiesto alla caldaia e dell'assetto produttivo impostato (numero di bruciatori in esercizio, loro posizione ed altro). Poiché la caldaia ausiliaria ha lo scopo principale di fornire il vapore mancante al bilancio globale del processo e che la capacità del processo di generare vapore aumenta all'aumentare della capacità produttiva dell'impianto ammoniacale, ne consegue che il carico produttivo della caldaia ausiliaria diminuisce in maniera proporzionale. Pertanto in condizioni normali di esercizio e a carico elevato le emissioni di ossidi di azoto sono generalmente più basse che a carico ridotto.

4. Stripping del condensato di processo e riciclo dello stesso in un boiler alimentato ad acqua.

Applicata

Il vapore in surplus proveniente dal gas di sintesi a valle della shift conversion forma del condensato di processo che contiene NH₃ e CH₃OH come contaminanti che vengono rimossi con un processo di stripping con vapore e riciclati al reformer primario. Il condensato finale, che contiene ancora una piccola quantità di impurezze viene riciclato come acqua di alimento al boiler dopo un'ulteriore depurazione fatta con resine a scambio ionico.

5. Recupero del metallo e smaltimento controllato dei catalizzatori esausti da parte di industrie specializzate.

Applicata

L'azienda ha un contratto in essere per il recupero dei metalli dai catalizzatori esausti rimossi dall'impianto.

6. Desolforazione a bassa temperatura.

Non applicabile

Questa tecnica non risulta applicabile in quanto relativa solamente agli impianti a reforming auto termico.

7. Sistemi di rimozione di CO₂ utilizzando solventi più avanzati.

Non applicata; viene utilizzata una tecnica alternativa

L'impianto oggetto di autorizzazione utilizza una tecnica alternativa che combina la tradizionale tecnica di assorbimento della CO₂ con KOH/glicina con l'utilizzo di Dietanolammina, la soluzione così ottenuta pur non ottenendo i vantaggi energetici raggiungibili con le soluzioni di monoetanolammina ha il vantaggio di richiedere costi di investimento molto più limitati.



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

8. Sistemi di rimozione della CO₂ usando assorbenti solidi.

Non applicata

Non applicata in quanto comporterebbe una completa ricostruzione della sezione di rimozione della CO₂ senza alcun beneficio sulle emissioni di impianto.

9. Raffreddamento indiretto del reattore di sintesi dell'ammoniaca.

Applicata

Nel reattore di sintesi dell'ammoniaca, il catalizzatore è diviso in tre strati e il calore viene rimosso da uno scambiatore di calore gas/gas oltre che da iniezioni di gas di sintesi freddo. Il calore della reazione viene inoltre usato per la produzione di vapore ad alta pressione, per preriscaldare l'acqua alimentata nei boiler e per riscaldare il gas di sintesi entrante.

10. Utilizzo di particelle più piccole di catalizzatore nel reattore di sintesi.

Non applicata

Questa non viene applicata in quanto per compensare l'aumento della caduta di pressione che deriva dalle particelle più piccole di catalizzatore bisognerebbe cambiare completamente il design del convertitore con costi di investimento non giustificabili con i recuperi energetici ottenibili.

11. Utilizzo di un secondo reattore di sintesi dell'ammoniaca

Applicata

Vedi descrizione impianto in nota tecnica specifica.

12. Shift conversion isotermica

Non applicata

Questa tecnica non risulta applicabile nell'impianto in oggetto in quanto viene fatto in due stadi: Shift conversion ad alta temperatura (360-400°C) e shift conversion a bassa temperatura (200-250°C) utilizzando due diversi tipi di catalizzatori. Il gas è raffreddato tra i due passaggi con recupero di calore.

Il mancato risparmio energetico ottenibile non giustifica l'investimento richiesto e la mancata necessità di utilizzare catalizzatori a base di cromo viene compensata dall'utilizzo delle tecniche di recupero dei metalli dai catalizzatori esausti.

13. Catalizzatori a base non ferrosa e/o attivati con cobalto per la sintesi dell'ammoniaca.

Non applicata

Non applicata in quanto applicata la tecnologia del doppio reattore di sintesi ritenuta più affidabile per l'impianto in oggetto.

14. Preriscaldamento dell'aria di combustione

Non applicata

Non applicata in quanto le aumentate temperature di fiamma nell'aria preriscaldata, portano ad un'emissione più alta di NO_x.

15. Utilizzo di una turbina a gas per azionare il compressore aria processo

Non applicabile

Non applicata in quanto la necessità di riutilizzare l'aria di combustione permette di risparmiare in combustibile per la combustione nel reformer, ma le temperature più alte



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

della combustione aumentano la formazione di NO_x. Inoltre il particolare design del forno di reforming dotato di 416 bruciatori di piccole dimensioni posizionati su più pareti non consente l'utilizzo di tale tecnologia.

16. Recupero dell'idrogeno dal gas spurgato dal loop di sintesi dell'ammoniaca **Applicata**

Questa tecnica è applicata utilizzando una opportuna tecnologia di separazione a membrane.

17. Riduzione selettiva non catalitica **Non applicata**

Questa tecnica non è applicata in quanto non sono note le condizioni ideali di utilizzo e non si dispone di una autorizzazione ad emettere ammoniaca dal camino C1 a cui verrebbero inviati i gas di reazione.

18. Audits per valutazione del consumo energetico **Applicata**

In occasione dello studio tecnologico che ha portato alla definizione dello scopo del revamp impiantistico realizzato nel 2006 è stato fatto uno studio approfondito riguardante il consumo energetico dell'impianto e le migliori tecnologie applicabili che potessero dare il miglior rapporto tra costi di investimento e benefici ambientali ed economici. Inoltre attualmente il consumo energetico viene controllato continuamente per valutare i gap energetici rispetto ai target fissati e individuare le opportune azioni correttive da intraprendere.

19. Advanced Process Control. **Applicato**

Questa tecnologia si può applicare solamente se l'impianto è dotato di DCS di ultima generazione, a seguito del revamp realizzato nel 2006 e dell'installazione di un DCS avente le caratteristiche necessarie l'APC è stato implementato ed è attualmente in fase di messa a punto sia come logiche di applicazione che come training del personale addetto alla conduzione dell'impianto.

20. Purificazione dei gas di sintesi mediante lavaggio con azoto liquido. **Non applicabile**

Questa tecnologia può essere applicata solo negli impianti ad ossidazione parziale di nuova generazione che devono essere anche dotati di un impianto di liquefazione aria, negli impianti a reforming tradizionale l'addizione dell'aria necessaria a fornire l'azoto viene fatto nel reformer secondario dove l'ossigeno viene inoltre fornito per ottenere la shift conversion dell'ossido di carbonio.

21. Ottimizzazione delle fasi di avviamento e fermata. **Applicata**

Questa tecnica è normalmente applicata nelle fasi di avviamento e fermata programmate, infatti per queste specifiche attività vengono usate procedure operative consolidate da tempo volte a minimizzare i tempi di mancata produzione, in particolare si adottano le seguenti buone pratiche:



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

- Il preriscaldamento del reformer primario e secondario end viene eseguito in circolazione di azoto secondo un gradiente di temperatura ben determinato.
- Successivamente viene inviato prima vapore e poi metano, in questa fase i gas di processo sono inviati in torcia.
- I reattori di conversione (alta e bassa) vengono inseriti quando il profilo di temperatura raggiunge le condizioni ideali di esercizio; (si osserva che durante la fase di fermata vengono tenuti in atmosfera inerte di azoto per evitarne l'ossidazione).
- La sezione di sintesi viene messa in esercizio mediante utilizzo di un fornello preriscaldatore dei gas di sintesi per accelerare al massimo i tempi di entrata in funzione del catalizzatore.
- Le torce vengono mantenute sempre attive fino a quando tutto il gas di processo non viene inviato alla sezione di sintesi.

22. Revamp dell'impianto con incremento dell'efficienza energetica e della capacità produttiva

Applicato

Nel 2006 è stato realizzato il revamp dell'impianto ammoniacca di Ferrara introducendo le tecnologie illustrate nelle altre sezioni di questo documento. Si fa notare che rispetto a quanto riportato nel paragrafo 2.4.4 del bref LVIC non sono state utilizzate le stesse risoluzioni impiantistiche in quanto queste vengono di volta in volta determinate sulla base della tecnologia esistente e del miglior rapporto ottenibile tra costi e benefici.

Con riferimento quindi alla tabella riportata al paragrafo stesso si considera il seguente raffronto:

Incremento del preriscaldamento del feed stock	A monte della sezione di reforming primario	Ottimizzazione del consumo energetico	Applicata	
Nuova turbina a gas	Sezione di reforming primario	Ottimizzazione del consumo energetico	Non Applicabile	Il layout del reformer non lo consente
Modifica dei bruciatori	Sezione di reforming primario	Ottimizzazione del consumo energetico	Non Applicabile	I bruciatori installati non si prestano alla modifica in oggetto
Inserimento nella sezione convettiva di una ulteriore sezione di recupero calore	Sezione di reforming primario	Ottimizzazione del consumo energetico	Applicata	
Manutenzione e ripristino	Tutte le sezioni di impianto	Ottimizzazione del consumo energetico	Applicata	



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Tabella 1: Sommario delle emissioni tipiche per impianti a reforming con vapore

La tabella seguente mostra i livelli d'emissioni degli impianti esistenti di reforming con vapore nell'Europa Unita.

Fonti di emissione	Inquinanti	Emissioni in aria	Emissioni in acqua	Rifiuti solidi
Desolforatore	Catalizzatore			6 m ³ /anno
Reformer primario	NO _x	0,2-0,4 gr/Nm ³		5 m ³ /anno
	SO ₂	0,1-2 mg/Nm ³		
	CO	5-10 mg/Nm ³		
	CO ₂	500 kg/t NH ₃		
	Particolato	5 mg/Nm ³		
Reformer secondario				4 m ³ /anno
Reattori di shift				HT10 m ³ /anno LT 20 m ³ /anno
Rimozione CO ₂	CO ₂	1200 kg/t NH ₃		
	Ammine	5 mg/Nm ³		
Metanatore	Catalizzatore			2 m ³ /anno
Sezione di sintesi	NH ₃	75 mg/Nm ³		
	Catalizzatore			10 m ³ /anno
Condense di processo	NH ₃	35-75 mg/Nm ³	0,4-1,5 kg/t NH ₃	
	CH ₃ OH		0,6-2,0 kg/t NH ₃	
	Organici totali		20 mg/lt BOD	
	Altri componenti		50 gr/t NH ₃	



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Tabella 2: Tecniche identificate come BAT e loro applicazione

Singole tecniche identificate	Area di applicazione	Benefici ambientali	Stato	Alternativa
Rimozione dell'ammoniaca dai gas di purge e flash	Sezione lavaggio gas di sintesi	Minori emissioni di NO _x	Applicata	
Installazione di un prereformer	Sezione di reforming	Minori emissioni di NO _x	Non applicata	Recupero integrato di calore nel reformer
Brucciatori a bassa emissione di NO _x	Reformer primario	Minori emissioni di NO _x	Applicata	
Stripping delle condense di processo e riciclo come acqua di caldaia	Area di conversione a bassa e alta temperatura	Minori emissioni di NH ₃ in acqua	Applicata	
Recupero dei metalli dai catalizzatori esausti	Reformer primario e secondario reattori di shift e di sintesi	Minore invio di catalizzatori in discarica	Applicata	
Desolfurazione a bassa temperatura	Sezione di reforming	Minori emissioni di NO _x	Non applicata	Recupero integrato di calore nel reformer
Sistemi di rimozione della CO ₂ con solventi avanzati	Sezione di rimozione della CO ₂	Miglioramento efficienza energetica	Non applicata	Sistema di rimozione a doppio attivatore
Sistemi di rimozione della CO ₂ con assorbenti solidi	Sezione di rimozione della CO ₂	Miglioramento efficienza energetica	Non applicata	Sistema di rimozione a doppio attivatore
Uso di catalizzatori a granulometria più piccola	Sezione di sintesi dell' NH ₃	Miglioramento efficienza energetica	Non applicata	Secondo reattore di sintesi
Raffreddamento indiretto del reattore di sintesi	Sezione di sintesi dell' NH ₃	Miglioramento efficienza energetica	Applicata	
Utilizzo di un secondo reattore di sintesi	Sezione di sintesi dell' NH ₃	Miglioramento efficienza energetica	Applicata	
Uso di catalizzatori non a base di ferro e/o attivato con cobalto	Sezione di sintesi dell' NH ₃	Miglioramento efficienza energetica	Non applicata	Secondo reattore di sintesi
Preriscaldamento dell'aria di combustione	Reformer primario	Miglioramento efficienza energetica ma maggiori emissioni di NO _x	Non Applicabile	
Utilizzo di una turbina a gas per azionare il compressore aria	Sezione di reforming	Miglioramento efficienza energetica ma maggiori emissioni di NO _x	Non Applicata	Recupero integrato del calore
Recupero dell'idrogeno dai gas di sintesi	Sezione di sintesi dell' NH ₃	Miglioramento efficienza energetica	Applicata	
Riduzione selettiva non catalitica con ammoniaca	Reformer primario e boiler ausiliario	Minori emissioni di NO _x ma maggiori emissioni di NH ₃	Non Applicata	Non si utilizzano tecniche alternative
Audits per la valutazione del consumo energetico	Tutte le sezioni di impianto	Ottimizzazione del consumo energetico	Applicata	
Advanced Process Control	Digital Control System	Ottimizzazione parametri di processo	Applicata	
Ottimizzazione delle fasi di avviamento e fermata	Tutte le sezioni di impianto	Ottimizzazione del consumo energetico	Applicata	



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Tabella 3: migliori prestazioni ambientali raggiungibili per impianti convenzionali a reforming con vapore

Parametri input-output	Valori raggiungibili	Migliori raggiunti con l'assetto attuale	Valori raggiunti con l'assetto attuale	Limiti attualmente in vigore
Emissione di NO _x all'aria	90-230 mg/Nm ³	240 mg/Nm ³		500 mg/Nm ³
Emissione di NH ₃ in acqua	28 gr/t NH ₃	31 gr/t NH ₃ (*)		94 gr/t NH ₃
Consumo energetico (LHV)	29,2 GJ/t NH ₃	33,6 GJ/t NH ₃ (**)		

(*) Emissioni riferite all'intero stabilimento compresi anche gli impianti a valle

(**) Contenuto energetico stimato dopo l'introduzione delle modifiche impiantistiche



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

PRODUZIONE DELL' UREA

Sezione di sintesi a doppio riciclo isobarico (IDR)

La pressione di processo del reattore è attorno circa 200 bar. La percentuale molare di NH_3/CO_2 è 4,5 e la temperatura del prodotto del reattore varia da 185 a 190 °C. Il livello di conversione in urea per passaggio è di 70% rispetto alla CO_2 e del 35% per NH_3 .

La maggior parte dei materiali non convertiti nell'effluente, dalla base del reattore, sono separati per riscaldamento e per stripping in due stripper operanti alla pressione del reattore e riscaldati a vapore a 25 bar. Il carbammato è decomposto e sottoposto a stripping da NH_3 nel primo, con la rimozione dell' NH_3 rimanente nel secondo passaggio di stripping usando come agente d'estrazione CO_2 . I gas uscenti dal primo stripper sono alimentati direttamente al reattore, quelli dal secondo stripper, vengono riciclati al reattore attraverso il condensatore carbammato. Il calore di condensazione è recuperato come vapore a 6 bar e usato ulteriormente nel processo.

Se tutta la CO_2 viene fornita all'impianto attraverso il secondo stripper solamente il 40% dell'ammoniaca viene fornito al primo stripper. Il rimanente va direttamente al reattore per il controllo della temperatura.

La soluzione di urea che lascia il circuito IDR contiene ammoniaca non convertita, biossido di carbonio e carbammato, quest'ultimo è decomposto e vaporizzato in due successivi distillatori, scaldati con vapore a bassa pressione e recuperati. Dopo, i vapori vengono condensati in soluzione di carbammato e riciclati al circuito di sintesi. La soluzione di urea, che lascia la decomposizione a bassa pressione per un'ulteriore concentrazione, viene fornita agli evaporatori sotto vuoto posti in serie, producendo urea in soluzione concentrata da solidificare per prilling e/o granulazione.

Tecnica di finitura mediante torre di prilling

La soluzione concentrata di urea (99.7%), viene fornita al mezzo di prilling (spruzzo del tipo a doccia) posto in cima alla torre di prilling. Le gocce di prodotto si formano solidificando e raffreddandosi per caduta libera attraverso la torre, contro un flusso naturale di aria ambiente. Il prodotto viene rimosso alla base della torre, usando una tramoggia conica e portato via da un nastro trasportatore.

Non vengono effettuati in questa fase trattamenti di lavaggio delle emissioni in quanto la torre viene esercitata solamente per un periodo limitato (15 giorni massimo in un anno e ad una capacità **produttiva** massima del 70%).

Tecnica di finitura mediante granulazione

Viene usata una concentrazione di urea del 99.7%. Il principio base del processo comprende lo spruzzaggio del fuso su particelle più piccole riciclate e su prills, usati come semi, che circolano nel granulatore, così avvengono contemporaneamente un aumento del diametro dei granuli e il raffreddamento del prodotto. L'aria passando attraverso il granulatore solidifica l'urea depositata sul riciclo.

Il processo è caratterizzato da un riciclo del prodotto, e il rapporto di quanto viene riciclato rispetto al prodotto finale, varia tra 2,0 e 2,5. Il prodotto che lascia il granulatore, viene raffreddato e sottoposto a screening, prima del trasferimento allo stoccaggio. Il condizionamento dell'urea con anti-agglomeranti prima dello spruzzaggio viene fatto per aumentare le caratteristiche di stoccaggio e/o manipolazione del prodotto.



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Consumo di energia del processo

La sezione di sintesi dell'impianto urea opera ad alta pressione (140-250 bar). Pertanto si necessita di energia per la compressione dei gas. L'impianto utilizza un metodo di estrazione a stripping, che richiede energia per recuperare CO₂ e NH₃.

Parte dell'energia è recuperata dalla generazione di vapore a bassa pressione nel condensatore carbammato.

Processo	NH ₃ t/t urea	CO ₂ t/t urea	Compress CO ₂ **	Consumo di vapore		Acqua di raffredd.* M ³ /t urea	Consumo di elettr. MJ/t urea
				t/t urea	P (bar)		
IDR	0,567	0,74	vapore	0,6	105	75	79

Consumo di energia nella finitura del prodotto.

Il consumo di energia totale dato nella tabella include l'energia richiesta per la granulazione di prodotto contenente meno dello 0.5 % di acqua. Una porzione significativa del consumo di energia per la finitura del prodotto, è usata nel raffreddamento del prodotto.

BEST AVAILABLE TECHNOLOGY APPLICATE

SEZIONE DI SINTESI:

TECNOLOGIA DI STRIPPING DEGLI EFFLUENTI APPLICATA

Le sezione in oggetto applica la tecnologia del doppio riciclo isobarico; è una tecnologia equivalente per performances energetica a quelle che prevedono lo stripping con ammoniaca o con CO₂ le tre tecnologie sono ovviamente tra loro alternative.

RICICLO TOTALE DEGLI EFFLUENTI PROVENIENTI DALLA SEZIONE DI SINTESI APPLICATA

La soluzione uscente dalla sezione di sintesi viene decomposta in tre successivi stadi e gli effluenti gassosi (CO₂ e NH₃) totalmente riciclati nella sezione di sintesi.

Lavaggio dei gas di spurgo e loro recupero come combustibili

APPLICATA

Questa tecnica consiste nel lavaggio degli inerti con acqua demineralizzata in una colonna in pressione e successivamente in una colonna a pressione atmosferica con una soluzione acida di solfato ammonico in questo modo viene completamente eliminato dallo spurgo all'aria degli inerti provenienti dal ciclo di sintesi tutta l'ammoniaca contenuta ottenendo una emissione praticamente nulla.

RICICLO DEI FINI IN USCITA DAL GRANULATORE AD UN DISSOLUTORE NON APPLICATA

Il ciclo di granulazione del processo di Ferrara si caratterizza per un diametro medio dei granuli decisamente elevato rispetto agli standard presenti in altri impianti, la polvere in uscita dalla sezione di granulazione è pertanto trascurabile, inoltre la presenza del letto fluido di raffreddamento immediatamente a valle del granulatore non consente l'inserimento di una sezione di separazione dei fini e della polvere.

Peraltro l'introduzione di questa tecnologia avrebbe un impatto del tutto trascurabile sui recuperi di energia.



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

REVAMP DELL'IMPIANTO UTILIZZANDO LA TECNOLOGIA DI STRIPPING APPLICATA

La tecnologia in oggetto è stata già applicata in occasione della messa in funzione del processo IDR.

RECUPERO INTEGRALE DEL CALORE APPLICATA

L'impianto urea è dotato di tutta una serie di recuperi del calore che si integrano con l'impianto ammoniacale, di tale particolare tecnologico viene fornita spiegazione dettagliata in allegato D.15.1 Reti Vapore, in sintesi viene applicato in maniera spinta quanto descritto più avanti nelle common BAT. L'impianto è dotato di 5 livelli di rete vapore a 105, 37, 24, 7 e 3 barg; in principio queste reti sono connesse tra loro attraverso delle turbine che recuperano energia (tra 105 e 37 e tra 105 e 24) o calore attraverso opportuni scambiatori tra tutte le altre reti (da 37 in giù).

La laminazione del calore da una rete a livello più alto a quella al livello immediatamente più basso viene evitata per quanto possibile, valvole laminatrici (specialmente tra la rete a 105 e quella a 37) sono installate e tenute a minimo flusso per ragioni di sicurezza di processo unicamente per non far mancare il vapore alle apparecchiature asservite in caso di blocco impianto.

POOL CONDENSER NON APPLICABILE

Si tratta di una tecnologia innovativa che consente di compattare in un unico stadio il reattore di sintesi ed in condensatore carbammato. I vantaggi di tale tecnologia tuttavia sono trascurabili da un punto di vista di emissioni e di risparmio energetico rispetto alle tecnologie tradizionali di stripping. L'unico risparmio evidente ottenibile sta nel risparmio sugli eventuali costi di investimento, peraltro ottenibili solamente in caso di costruzione di un nuovo impianto.

RIDUZIONE DELL'AMMONIACA PRESENTE NEGLI EFFLUENTI PROVENIENTI DALLA SEZIONE DI GRANULAZIONE (utilizzando Formaldeide in forma gassosa) NON APPLICATA

L'ammoniaca uscente dalla sezione di granulazione viene indirizzata ad uno scrubber a due stadi, il primo stadio ad acqua abbatte le polveri mentre il secondo con una soluzione acida di solfato ammonico abbatte l'ammoniaca.

L'utilizzo della formaldeide come agente di abbattimento non viene preso in considerazione sia per la bassa efficacia di abbattimento sia per la oggettiva emissione di formaldeide che si verrebbe a realizzare data la non completa reazione con ammoniacale.

RIDUZIONE DELL'AMMONIACA PRESENTE NEGLI EFFLUENTI PROVENIENTI DALLA SEZIONE DI FINITURA APPLICATA

L'urea in soluzione più o meno concentrata contiene dell'ammoniaca disciolta. Essa proviene da piccoli residui di carbonato/carbammato non convertito, dalla dimerizzazione dell'urea a biureto o da decomposizione dell'urea in fase di concentrazione. Tutte queste reazioni sono influenzate dai parametri tipici del processo e di conseguenza varia il contenuto di ammoniacale disciolta nel liquido, in ogni caso tuttavia l'ammoniaca viene



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

rilasciata in fase di finitura durante il flash conseguente allo spruzzaggio e successivamente come conseguenza della fase di cristallizzazione.

L'aggiunta di un acido forte (acido solforico) nella fase di scrubbing porta ad un sostanziale abbattimento dell'ammoniaca emessa purchè si rispettino alcuni necessari parametri operativi quali ad es. un pH della soluzione di abbattimento sufficientemente acido.

Controindicazioni

Il lavaggio dei gas con acidi forti impone di riutilizzare le soluzioni che si generano (di solfato ammonico) in altri processi produttivi con complicazioni anche impiantistiche in quanto richiedono linee e serbatoi dedicati così come stazioni di pompaggio e carico.

Misure di trattamento “end of pipe” dei gas provenienti dalle sezioni di finitura

I gas provenienti dalla sezione di vagliatura e macinazione vengono trattati in un abbattitore tipo airmix al fine di minimizzare le polveri emesse da questa sezione.

L'utilizzo di acqua come liquido di scrubbing che comporta il recupero di soluzioni nell'impianto.

PURIFICAZIONE DELL'ACQUA DI PROCESSO E DELLE CONDENSE

APPLICATA

Descrizione

L'impianto urea produce normalmente di acqua di processo. La sorgente principale è la sezione di sintesi dove vengono prodotte 0,3 tonnellate di acqua per ogni tonnellata di urea. Le altre sorgenti sono le condense del sistema di eiettori a vapore e i flussaggi delle pompe e delle tenute. Tali acque vengono trattate per poter essere riciclate nel processo produttivo attraverso un sistema di idrolisi e distillazione.

TRATTAMENTO BIOLOGICO DELLE ACQUE REFLUE

APPLICATA

Descrizione

Il trattamento biologico delle acque reflue viene eseguito da una società terza consortile a cui viene demandato il trattamento finale delle acque di processo prima del loro invio in fogna pubblica.

MONITORAGGIO DEI PARAMETRI CRITICI

APPLICATA

Vengono regolarmente eseguiti i bilanci energetici e di materia dell'impianto urea, in analogia con quanto fatto con l'impianto ammoniaca al fine di monitorare il consumo energetico con particolare riferimento al consumo di vapore ed energia elettrica.



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Tab. 4 RIASSUNTO DELLE MIGLIORI TECNICHE APPLICATE

Singole tecniche identificate	Area di applicazione	Benefici ambientali	stato	Alternativa
Riciclo totale degli effluenti della sezione di sintesi	Sezione di sintesi ad media e alta pressione	Minore consumo energetico	Applicata	
Stripping degli effluenti dal reattore di sintesi	Sezione di sintesi ad alta pressione	Minore consumo energetico	Applicata	
Integrazione del calore (ottimizzazione reti vapore)	Sezione di sintesi ad media e alta pressione	Minore consumo energetico	Applicata	
Pool Condenser	Sezione di sintesi ad alta pressione	Minore consumo energetico e minori emissioni	Non Applicabile	
Lavaggio dell'ammoniaca dai gas di spurgo	Sezione di sintesi ad media e alta pressione	Minori emissioni di ammoniaca in aria	Applicata	
Lavaggio degli off gas dalla sezione di granulazione	Sezione di granulazione	Minori emissioni di polveri e ammoniaca in aria	Applicata	
Lavaggio degli off gas dalla sezione di vagliatura/macinazione	Sezione di granulazione	Minori emissioni di polveri in aria	Applicata	
Lavaggio degli off gas dalla sezione di prilling	Sezione di prilling	Minori emissioni di polveri e ammoniaca	Non applicata	Limitato utilizzo della torre di prilling 3% della capacità produttiva (*)
Trattamento per idrolisi delle acque di processo	Tutte le sezioni	Minori emissioni di ammoniaca in acqua	Applicata	
Trattamento biologico delle acque reflue	Tutte le sezioni	Minori emissioni di ammoniaca in acqua	Applicata	
Bilancio materiale e termico	Tutte le sezione di impianto	Minore consumo energetico	Applicata	



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Tabella 2: migliori prestazioni ambientali raggiungibili per impianti urea

Parametri input-output	Valori raggiungibili	Valori raggiunti con l'assetto attuale	Limiti attualmente in vigore
Emissione di ammoniaca all'aria dalla sezione di finitura	3-35 mg/Nm ³	15-25 mg/Nm ³ granulazione 5 mg/Nm ³ prilling (*)	35 mg/Nm ³ granulazione 15 mg/Nm ³ prilling
Emissione di polvere all'aria dalla sezione di finitura	15-55 mg/Nm ³	5-10 mg/Nm ³ granulazione 5 mg/Nm ³ prilling (*)	20 mg/Nm ³ granulazione 15 mg/Nm ³ prilling
Emissione di ammoniaca in acqua dalla sezione di idrolisi	<10 mg/m ³ ammoniaca <5 mg/Nm ³ urea	<10 mg/m ³ ammoniaca (**)	<15 mg/m ³ ammoniaca

(**) tutte le acque inviate allo scarico in acque superficiali.

(*) con torre di prilling al 3% della capacità:

Dato che l'impianto è stato originariamente costruito con la sola torre di prilling come fase di finitura la sezione di concentrazione finale è stata posizionata in cima alla torre stessa al fine di minimizzare i tempi di permanenza e diminuire così la formazione di biureto che è un prodotto indesiderato dovuto alla dimerizzazione dell'urea con rilascio di una mole di ammoniaca che viene rilasciata durante la fase di solidificazione in torre e quindi all'atmosfera.

Con la costruzione dell'impianto di granulazione posizionato vicino alla torre di prilling ma a livello terreno, non potendo spostare la sezione di concentrazione in quanto fisicamente inglobata nella costruzione in cemento della torre, si è concordato con le autorità locali di poter esercire in misura molto limitata la torre (al 3% della capacità massima produttiva che equivale a circa 3 tonnellate/ora) sostanzialmente per due motivi:

- Tenere calde le linee di alimentazione della fase di prilling per attivarle tempestivamente in caso di blocco della sezione di granulazione ed evitare così un conseguente blocco di tutto l'impianto.
- Fornire una quantità di prodotto di diametro contenuto come "seme" per il processo di granulazione; questa opportunità consente di minimizzare da fase di



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

macinazione con conseguente minimizzazione della polvere prodotta e migliori caratteristiche fisiche (quali sfericità e durezza) dei granuli ottenuti.

Dato inoltre che i fuori servizio dell'impianto di granulazione sono statisticamente più numerosi dell'impianto di prilling per la presenza di più macchine e nastri in movimento con conseguente necessità di eseguire interventi manutentivi frequenti e prolungati si è convenuto con le autorità locali che la torre di prilling potesse essere esercita in caso di fermata dell'impianto di granulazione secondo le seguenti modalità:

- In caso di attivazione della torre di prilling la capacità produttiva dell'impianto non deve essere superiore al 70% della capacità massima ottenibile (circa 50 tonnellate/ora).
- La torre di prilling deve essere esercita per il tempo strettamente necessario per eseguire gli interventi all'impianto di granulazione e comunque la somma di tali tempi non deve essere superiore ai 15 giorni/anno.

BAT COMUNI A TUTTI GLI IMPIANTI

Di seguito di illustra la situazione rispetto alle BAT comuni a tutti gli impianti

CONTROLLO DEL CONSUMO ENERGETICO E SUA MINIMIZZAZIONE APPLICATA

Il consumo energetico dell'impianto viene regolarmente monitorato per analizzare le cause di scostamento dalle performances ottimali e intraprendere le opportune azioni correttive. Vengono regolarmente applicate tutte le migliori tecniche disponibili per ottimizzare il rendimento dell'impianto in termini di bilancio vapore in particolare:

- Le reti vapore vengono collegate da turbine o scambiatori che recuperano l'energia prima del salto di pressione.
- Il calore viene sempre recuperato all'interno degli impianti attraverso opportuni scambiatori fino alla condensazione finale.

CONTROLLO DEL BILANCIO DI MASSA DEI PROCESSI PRODUTTIVI APPLICATA

Il bilancio di massa viene eseguito per i consumi principali dell'impianto, particolare enfasi viene dato alle componenti principali che sono:

- Consumo di metano, sia termico che chimico.
- Utilizzo acque di raffreddamento.
- Consumo di acqua demineralizzata.

SISTEMA DI GESTIONE AMBIENTALE APPLICATA



All. D.15 (BAT applicabili e BAT applicate: fonte Bref LVIC-AAF)

Particolare attenzione viene posta alla gestione degli aspetti ambientali in generale e a quelli specifici di impianto in particolare, lo stabilimento ha ottenuto la certificazione ambientale già nel 2004 e da allora ha costantemente migliorato le proprie performances ambientali.

VALUTAZIONE APPLICAZIONE BAT PER GLI IMPIANTI DI STOCCAGGIO

Premesso che per quanto riguarda i serbatoi dello stabilimento Yara Ferrara si può affermare che essi sono tutti del tipo a tetto fisso ed eserciti a pressione atmosferica.

Con riferimento a quanto riportato nel documento BAT for emission from storage al paragrafo 4.1.3.15 riguardante la applicabilità del lavaggio dei gas espulsi durante la fase di riempimento si evidenzia che le linee guida sottolineano che il trattamento delle emissioni deve essere applicato quando queste ultime possono essere classificate come rilevanti, dove per rilevante si intende una emissione discontinua che nell'arco di un anno supera di 1000 volte il valore massimo di portata di massa ammessa per l'inquinante in oggetto espressa in grammi ora. Inoltre secondo le indicazioni riportate allo stesso paragrafo esse sono applicabili per serbatoi che hanno una capacità maggiore di 50 m³ e il prodotto contenuto ha una tensione di vapore superiore a 1 kPa a 20° C (prendendo in considerazione le normative olandesi che sono più restrittive di quelle tedesche).

Sulla base delle quantità massime ammissibili (soglie di rilevanza) per gli inquinanti oggetto della presente valutazione deducibili dall'allegato I alla parte V del D.Lgs. n°152/2006 sono state calcolate le seguenti quantità annue:

Tipo di inquinante	Soglia di rilevanza gr/ora	Soglia di rilevanza kg/anno	Applicabilità del trattamento gas
Formaldeide	100	100	no
Cloro gas	50	50	no
Ammoniaca gas	2000	2000	si
Anidride solforica	5000	5000	no

I calcoli di dettaglio per i quali si è ritenuto applicabile o meno il trattamento dei gas scaricati è riportato in allegato B.28 (emissioni diffuse) rev. Aprile 2010. Si precisa che per le sostanze acquistate sono stati valutati i volumi movimentati mentre per quei serbatoi che sono deputati a ricevere le soluzioni movimentate internamente durante l'esercizio dell'impianto i volumi sono stati stimati sulla base della esperienza pratica.

Dall'esame della tabella riportata si conclude che nessuno dei serbatoi presi in esame si avvicina alla soglia di rilevanza, anche se per quelli ritenuti più critici viene comunque applicato un lavaggio dei gas di scarico con acqua demineralizzata e i gas vengono poi convogliati ad un camino autorizzato (C76).

Le tensioni di vapore considerate nei calcoli sono state ottenute per analisi chimica dei gas in equilibrio con il liquido, se non ricavabili in letteratura e di tale analisi si allega bollettino emesso dal laboratorio di controllo Yara.

Con riferimento inoltre alle altre BAT applicabili (vasca di contenimento) viene riportato uno schema completo di valutazione in allegato B.28.1 in cui si conclude che sostanzialmente la situazione è in linea con le migliori buone pratiche di gestione delle sostanze chimiche contenute.