



NUOVA SOLMINE

SOCIETÀ PER AZIONI



International Year of
CHEMISTRY
2011

Prot. n. 91 MM/mm



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA-2011-0019520 del 02/08/2011

Scarlino, li 21.07.2011

Spett.le **MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE**

Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali

Via Cristoforo Colombo 44
00144 ROMA



Spett.le **ISPRA**

Invio telematico

Spett.le **ARPA TOSCANA**

Via Nicola Porpora, 22
50144 FIRENZE (FI)

Spett.le **ARPAT**

Dipartimento Provinciale di Grosseto

Via Fiume, 35
58100 GROSSETO (GR)

**OGGETTO: Autorizzazione Integrata Ambientale NUOVA SOLMINE S.p.A.
Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
(prot. n. DVA-DEC-2010-0000997 del 28/12/2010)
Invio documentazione prescritta entro 6 mesi dalla pubblicazione dell'atto**

Con la presente, così come prescritto nell'atto autorizzativo AIA (prot. n. DVA-DEC-2010-0000997 del 28/12/2010), siamo ad inviare la documentazione richiesta entro sei mesi dalla pubblicazione dell'atto ed in particolare:

- **Studio di fattibilità per il raggiungimento delle prestazioni da BAT (prescrizione n.1 del PIC).**

Per quanto concerne il versamento della prescritta tariffa di cui al decreto interministeriale 24 aprile 2008 si fa presente come la società Nuova Solmine S.p.A. abbia effettuato i dovuti pagamenti ed inviato originale della quietanza di pagamento in data 15/02/2011.

Restando a disposizione per ogni eventuale chiarimento, porgiamo con l'occasione distinti saluti.

Il Gestore
NUOVA SOLMINE S.p.A.

Sede Legale: Loc. Casone - 58020 SCARLINO (GR)
Capitale Sociale € 4.007.652,00 i.v.
N° Iscr. Reg. Impr. GR, Codice Fiscale
e Partita IVA 01420420067
Casella Postale 110 - 58022 Follonica (GR)
Tel. 0566.70111 - ric. aut. - Telefax 0566.51573
www.solmine.it - E-mail: info@solmine.it
Società con unico socio soggetta all'attività di
direzione e coordinamento della SOL.MAR. SPA

Sede operativa: Stabilimento di Scarlino
Loc. Casone - 58020 SCARLINO (GR)
Casella Postale 110 - 58022 Follonica (GR)
C.C.I.A.A. Grosseto n° 123912 R.E.A.
Tel. 0566.70111 - ric. aut. - Telefax 0566.51573
www.solmine.it - E-mail: info@solmine.it

Sede operativa: Stab.to di Serravalle Scrivia
Via Nuova Vignole, 38
15069 Serravalle Scrivia (AL)
C.C.I.A.A. Alessandria n° 160298 R.E.A.
Tel. 0143.61096 - Fax 0143.61097
www.soris.it - E-mail: soris@soris.it



**STUDIO DI FATTIBILITA' PER L'ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI
DELLA CALDAIA "BREDA" A METANO**

INDICE

1. PREMESSA
2. INQUADRAMENTO DESCRIZIONE DEL SITO
3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO
4. BASI DI PROGETTO
5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO
6. INTERVENTI SUI BRUCIATORI
7. INTERVENTI SUI VENTILATORI ARIA DI COMBUSTIONE ED ESTRAZIONE FUMI
8. INTERVENTI SUL RISCALDATORE D'ARIA
9. INTERVENTI SUL VENTILATORE RICICLO FUMI
10. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

1. PREMESSA

La presente documentazione è stata redatta per ottemperare alla prescrizione n. 1, punto 9.1 formulata dal MATTM nel decreto di Autorizzazione integrata ambientale del 28/12/2010, prot. DVA-DEC-2010-997.

Il riferimento principale con cui sono state condotte le varie considerazioni è rappresentato dalle MTD sulle emissioni in aria secondo il riferimento LG "Grandi impianti di combustione" e le Bref di riferimento "Waste Water and Waste Gas Treatment".

2. INQUADRAMENTO DELL'AREA E DESCRIZIONE DEL SITO

2.1. INQUADRAMENTO DELL'AREA DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento in oggetto si colloca nella parte terminale della Valle del Fiume Pecora nell'ambito della pianura del Casone, compresa tra l'abitato di Follonica ed i rilievi di Poggio Petraiola a Nord, la dorsale collinare delle Serre ad Est, i rilievi collinari di Scarlino e Gavorrano a Nord-Est e la linea di costa a Sud-Ovest.

2.2. DESCRIZIONE DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento della Nuova Solmine S.p.A. è ubicato in località Casone nel Comune di Scarlino in

Provincia di Grosseto.

Referente IPPC per lo stabilimento in esame risulta essere il Sig. Miriano Meloni.

L'area dello stabilimento confina:

- ad Ovest con il fiume Pecora
- a Sud con lo stabilimento Tioxide
- ad Est con la Strada Provinciale n°105 "Casone" e con terreni di proprietà Nuova Solmine
- a Nord con la Strada Provinciale n°106 del "Cassarello" e con un'area dedicata ad attività
- artigianali, dove si trova un deposito di roulotte.

Le coordinate dello stabilimento rispetto al reticolo chilometrico UTM sono:

- 642 833,882 E

- 4 753 046,405 N

Lo stabilimento copre un'area di circa 80 ettari, di cui:

- circa 1.3 di fabbricati
- circa 2.5 di superfici attrezzate coperte
- circa 20 di superfici attrezzate scoperte
- circa 24 di stoccaggi pregressi inseriti nel piano regionale delle bonifiche
- restanti 32, circa, di superfici a verde.

All'interno del perimetro dello stabilimento è coinsediata la Società Syndial S.p.A., ma le superfici sopra menzionate non sono comprensive di tale insediamento.

Lo Stabilimento è servito da un raccordo ferroviario e da un pontile di attracco indipendente per navi; è inoltre allacciato alla rete elettrica nazionale (130 kV) di cui è normalmente fornitore.

Le aree circostanti al sito sono ad uso agricolo e/o industriale; le zone abitative e turistiche sono a circa 5 km con l'abitato di Scarlino e a circa 3 km con l'abitato di Follonica.

3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO DI STABILIMENTO

La **Caldaia BREDA tipo FH** - Matricola : 468154 MI - N° di fabbrica 6860 - N° di commissione 1048, installata presso lo Stabilimento Nuova Solmine di Scarlino (GR) è un generatore di vapore a servizio della centrale termoelettrica, alimentato a metano dal 2003, produce un quantitativo di vapore che si aggiunge a quello di recupero prodotto dalla linea di produzione acido solforico.

Attualmente l'uso della caldaia è continuo con variazioni di produzione anche repentine, in funzione delle condizioni commerciali di vendita dell'energia elettrica e delle esigenze d'impianto. In genere durante la notte e nei giorni festivi la produzione di vapore è al minimo tecnico, mentre nelle fasce privilegiate (dalla ore 8 alle ore 19 dei giorni feriali) la produzione di vapore può arrivare fino a 55-60 t/h.

La caldaia assume inoltre un ruolo fondamentale durante le fermate dell'impianto di produzione acido solforico, in quanto produce vapore di riscaldamento, sia gli impianti ausiliari (mantenimento serbatoi zolfo e acido solforico), che per l'impianto adiacente di biossido di titanio. Inoltre in caso di fermata improvvisa della linea di produzione acido solforico garantisce immediatamente il vapore all'utenza dello stabilimento Hutsmann Tioxide evitando problemi di fermi impianto repentino garantendo le migliori condizioni in termini ambientali e di sicurezza.

Lo scopo dello studio è di individuare i possibili interventi da effettuarsi sul generatore di vapore in modo che le emissioni in atmosfera da esso prodotte rientrino, a partire dal Febbraio 2013, nei limiti imposti dall'AIA.

4. BASI DI PROGETTO

I nuovi limiti sono stati assegnati in base ai valori per le caldaie a fuoco in funzionamento continuo indicati al D.M. 1 ottobre 2008 "Linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili in materia di impianti di combustione" per le attività elencate

nell'allegato I del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n.59 par.4.2.6 "livelli di emissione NO_x e CO associate alle diverse tipologie d'impianto ed alle MTD".

I limiti di emissioni validi fino al Febbraio 2011 erano i seguenti:

- 100 mg/Nm³ per il monossido di carbonio,
- 300 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

Dal Febbraio 2011 al Febbraio 2013 i limiti di emissioni saranno i seguenti:

- 50 mg/Nm³ per il monossido di carbonio
- 300 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

Dal Febbraio 2013 in poi i limiti di emissioni saranno i seguenti:

- 50 mg/Nm³ per il monossido di carbonio
- 120 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

I valori di CO e NO_x sono riferiti al 3 % di ossigeno nei fumi anidri e si riferiscono a medie giornaliere nel normale funzionamento.

Le ore di normale funzionamento sono quelle con carico uguale o superiore al minimo tecnico definito in 12 MW_t.

Le medie orarie non potranno eccedere il 125 % della media giornaliera.

5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO

L'esercizio attuale dell'impianto dimostra come, all'interno delle ore di normale funzionamento, rappresentato da una produzione di 12 MW_t, il sistema è in grado di garantire delle emissioni di monossido di carbonio in linea con gli standard richiesti dall'AIA.

La riduzione dei limiti di emissione va ad incidere maggiormente sul contenuto di NO_x che ad oggi, si attestano, in tutte le condizioni di portata, ad un valore massimo di 190 mg/Nmc. Tale valore risulta non molto distante da quelli che sono gli standard richiesti per cui le linee di miglioramento proposte di seguito potranno essere adottate a passi successivi in modo da potersi fermare una volta raggiunti gli obiettivi ambientali suddetti.

Il contenuto degli ossidi di azoto dipende principalmente dalla temperatura di fiamma per cui le modifiche proposte andranno principalmente ad agire su una riduzione di tale parametro, pertanto ci concentreremo sull'ottimizzazione del sistema di combustione (bruciatori) e sull'abbassamento della temperatura di ingresso dell'aria di combustione. La riduzione dell'emissione di NO_x e CO viene riportata, all'interno delle linee guida, in modo congiunto

all'aumento di rendimento del sistema, in realtà per alcuni interventi le due cose non hanno un legame così stretto.

Gli obiettivi prefissi si possono ottenere in una serie di interventi contemporanei o alternativi che si riassumono di seguito:

- Interventi sui Bruciatori

- Ventilatori aria comburente ed estrazione fumi

- Riscaldatore aria comburente

- Ventilatore riciclo fumi

6. INTERVENTI SUI BRUCIATORI

L'intervento principale per ottenere una riduzione delle emissioni di ossidi di azoto e di monossido di carbonio è quello di installare nuovi bruciatori del tipo "ultra low NOx".

Essi sono bruciatori di ultima generazione studiati per ottenere bassissimi livelli di emissioni. Tali bruciatori sono di tipo "dual fuels", idonei alla combustione di combustibili gassosi e oli combustibili, anche in combustione mista contemporanea, di tipo a tiraggio forzato, provvisti di doppio registro assiale per l'aria di combustione primaria/secondaria, ognuno provvisto di comando con pistone ed elettrovalvola. I due registri consentono la ripartizione differenziata di due flussi d'aria all'interno della bocca del bruciatore e il controllo della vorticosità del flusso centrale e del flusso esterno.

L'aria di combustione attraversa i registri di parzializzazione, ciascuno regolabile in modo indipendente, mentre per generare la turbolenza dell'aria sono previsti degli "impeller" fissi. Il flusso del gas combustibile viene ripartito in due zone. La parte preponderante viene alimentata tramite un distributore, costituito da una serie di lance collocate esternamente alla bocca refrattaria, con ugelli gas tipo "multi-jet", estraibili dal fronte bruciatore e orientabili individualmente durante il funzionamento dell'impianto, in modo da ottimizzare la distribuzione del gas nella bocca del bruciatore e limitare la formazione di ossidi di azoto termici. Parte del gas viene inviato invece nel bruciatore tramite una canna gas centrale per stratificare i flussi del gas nel bruciatore e ridurre la formazione di NO_x: la stessa canna gas svolgerà la funzione di minimo tecnico del bruciatore in condizione di "stand-by a caldo".

L'inserimento di questo tipo di bruciatori comporterà delle modifiche, sia di software, che di hardware; pertanto dovrà essere variato, oltre che il cablaggio all'interno delle logiche del BMS, lo sviluppo (aggiornamento) di un nuovo programma di gestione della caldaia integrativo all'attuale in modo da mantenere l'attuale gestione remota dell'impianto e le sicurezza impiantistiche attuali.

7. INTERVENTI SUL VENTILATORI ARIA COMBURENTE ED ESTRAZIONE FUMI

Attualmente il sistema di invio aria di combustione e fumi al camino risulta essere effettuato per mezzo di due ventilatori posti rispettivamente a monte ed a valle della camera di

combustione. Tale funzionamento viene detto bilanciato ed è regolato dalla depressione in camera di combustione che garantisce, in qualsiasi momento, l'allontanamento dei fumi.

I ventilatori esistenti hanno un buon funzionamento e sotto il profilo di portate di esercizio garantiscono la produzione di vapore nei range di progetto.

Queste apparecchiature, una delle quali è stata installata in occasione del revamping a metano (2003), non sono attualmente gestiti con un inverter rendendo perciò la gestione dell'impianto al minimo tecnico non ottimizzata sotto il profilo dei rendimenti energetici.

Ciò non incide direttamente, né sulla qualità, né sulla quantità delle emissioni per cui tale sviluppo si ritiene marginale ed attuabile a fronte di uno screening da effettuare sulla fattibilità economica dipendente dal tipo di marcia futura della caldaia.

8. INTERVENTI SUL RISCALDATORE ARIA COMBURENTE

L'aria di combustione prevede, nell'assetto attuale, un riscaldatore aria rotativo di tipo "Ljungstroem" che ha subito un grosso intervento manutentivo da parte di Ruths (società responsabile del revamping a metano) già nel 2003. La sua efficienza, basata sostanzialmente sulla capacità di tenuta cioè dal basso grado di bypass aria di combustione -fumi, è andata però deteriorandosi nel tempo e il suo scarso rendimento dovuto a infiltrazioni dell'aria nel circuito fumi è dimostrato dall'elevata differenza fra le portate misurate dell'aria e dei fumi e dalla temperatura molto bassa dei fumi al camino (ca. 100 °C).

Si presentano pertanto due eventualità:

Se in futuro si prevede di far funzionare il generatore per lunghi periodi a carichi vicino al nominale e quindi è importante mantenere un buon rendimento globale, converrà intervenire sul riscaldatore per ripristinarne l'efficienza.

Se invece per la maggior parte dell'anno la caldaia dovesse funzionare al minimo tecnico, si potrebbe accettare di perdere qualche punto percentuale di rendimento e by-passare il riscaldatore sia lato aria sia lato fumi, alimentando i bruciatori con aria comburente a temperatura ambiente.

Tali aspetti si inseriscono nella valutazione della massimizzazione/ottimizzazione dei rendimenti, ma non vanno ad incidere sull'aspetto emissivo.

Lo studio sulla riduzione delle emissioni della caldaia Breda non va a concentrarsi sul quantitativo di CO, ma va maggiormente e riferirsi al contenuto di NOx.

Il contenuto degli ossidi di azoto risulta essere direttamente proporzionale alla temperatura di fiamma e quindi ad una riduzione della temperatura di ingresso dell'aria di combustione.

Questo può essere ottenuto mediante il bypass parziale o completo del preriscaldatore "Ljungstroem".

9. INTERVENTI SUL VENTILATORE RICICLO FUMI

Il riciclo dei fumi consiste nel prelievo di una piccola quantità di gas combustibili (ca. 15 %) a monte del camino di scarico in atmosfera e di miscelarli con l'aria comburente nella condotta di

alimentazione dei bruciatori, a valle del misuratore di portata esistente. A tale scopo occorre installare un apposito ventilatore centrifugo di ricircolo e la relativa condotta.

L'intervento di utilizzo del riciclo parziale dei fumi di combustione si renderebbe necessario qualora ci fosse l'installazione dei nuovi bruciatori del tipo "ultra low NO_x" e un ripristino del riscaldatore d'aria "Ljungstroem", infatti nell'assetto attuale, cioè con un basso rendimento del riscaldatore, la temperatura sarebbe al limite di accettabilità per l'utilizzo dei nuovi bruciatori con il rischio di non raggiungere i livelli di emissione richiesti.

Pertanto si scegliesse l'alternativa di eseguire la manutenzione del riscaldatore aria, si renderebbe necessario l'inserimento di un ricircolo dei fumi di combustione con lo scopo principale di abbassare la temperatura del flusso d'aria.

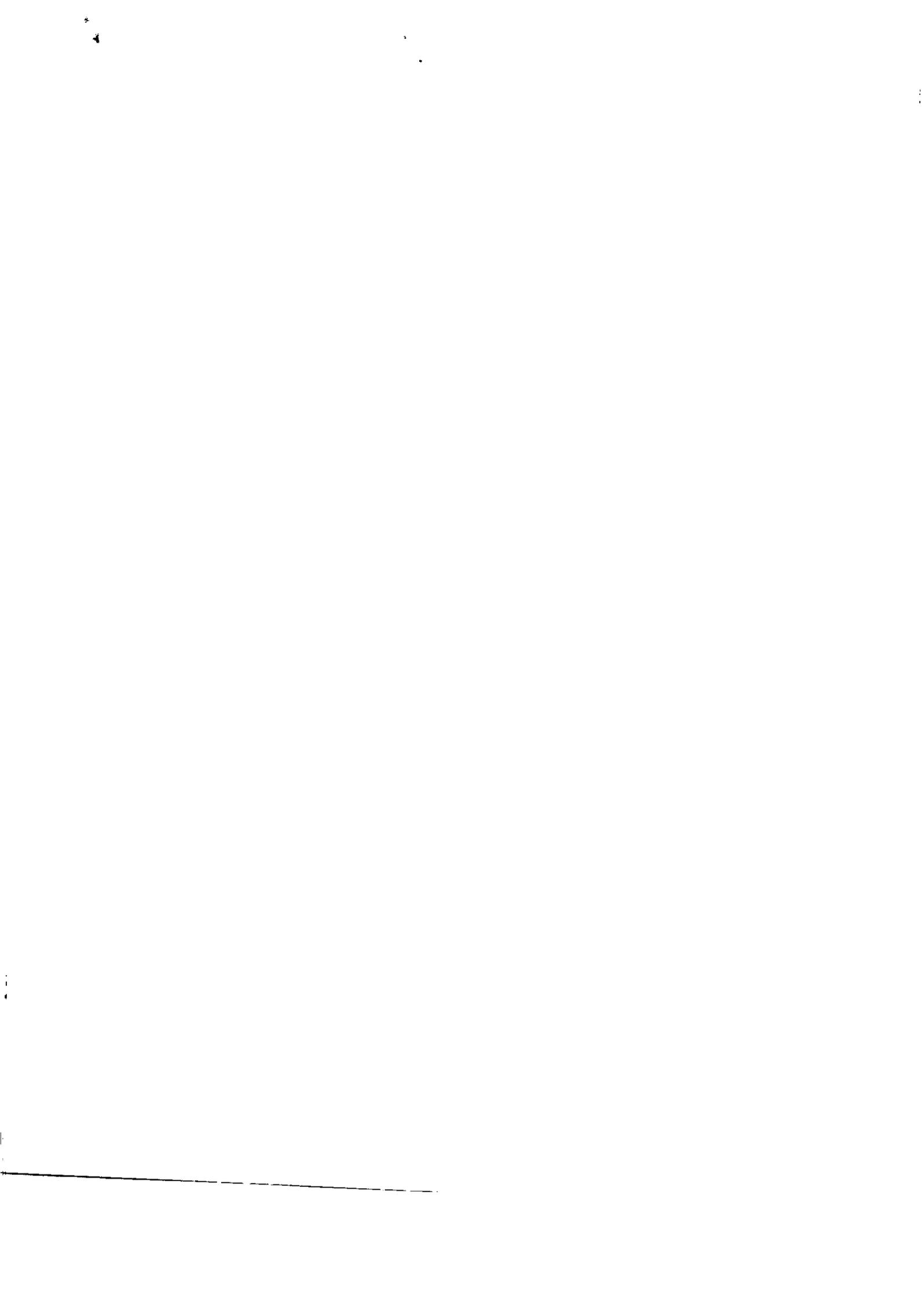
10. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

Andando ad analizzare le singole ipotesi effettuate sul revamping, in considerazione che la caldaia ha prevalentemente un marcia in cui si alternano carichi ridotti a carichi medio-elevati e del fatto che il limite obiettivo stabilito da AIA sugli ossidi di azoto non è di molto difforme da quello di esercizio, Nuova Solmine propone un approccio fatto a step in modo da valutare il peso di ciascuna miglioria in funzione della sostenibilità ambientale degli interventi e dei rendimenti del sistema.

Pertanto propone il seguente programma, costituito da singoli interventi indipendenti e disgiunti tra di loro che vanno nella direzione di una riduzione progressiva degli ossidi di azoto:

- Tuning dei bruciatori attuali con ottimizzazione delle temperature di fiamma e della combustione, con utilizzo dell'attuale parziale by pass del riscaldatore d'aria "Ljungstroem"
- Realizzazione di un by pass completo del pre-riscaldatore d'aria "Ljungstroem" in grado di regolare la temperature dell'aria comburente
- Sostituzione parziale e/o completa dei bruciatori attuali con nuovi bruciatori del tipo "ultra low NO_x"
- Manutenzione del riscaldatore d'aria "Ljungstroem" e Installazione di un ventilatore di riciclo fumi

Gli interventi suddetti verranno attuati all'interno dell'intervallo entro la scadenza di Febbraio 2013 e consentiranno alla caldaia "Breda" di raggiungere, nelle ore di normale funzionamento, i limiti AIA.



**STUDIO DI FATTIBILITA' PER L'ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI
DELLA CALDAIA "BREDA" A METANO**

INDICE

1. PREMESSA
2. INQUADRAMENTO DESCRIZIONE DEL SITO
3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO
4. BASI DI PROGETTO
5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO
6. INTERVENTI SUI BRUCIATORI
7. INTERVENTI SUI VENTILATORI ARIA DI COMBUSTIONE ED ESTRAZIONE FUMI
8. INTERVENTI SUL RISCALDATORE D'ARIA
9. INTERVENTI SUL VENTILATORE RICICLO FUMI
10. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

1. PREMESSA

La presente documentazione è stata redatta per ottemperare alla prescrizione n. 1, punto 9.1 formulata dal MATTM nel decreto di Autorizzazione integrata ambientale del 28/12/2010, prot. DVA-DEC-2010-997.

Il riferimento principale con cui sono state condotte le varie considerazioni è rappresentato dalle MTD sulle emissioni in aria secondo il riferimento LG "Grandi impianti di combustione" e le Bref di riferimento "Waste Water and Waste Gas Treatment".

2. INQUADRAMENTO DELL'AREA E DESCRIZIONE DEL SITO

2.1. INQUADRAMENTO DELL'AREA DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento in oggetto si colloca nella parte terminale della Valle del Fiume Pecora nell'ambito della pianura del Casone, compresa tra l'abitato di Follonica ed i rilievi di Poggio Petraiola a Nord, la dorsale collinare delle Serre ad Est, i rilievi collinari di Scarlino e Gavorrano a Nord-Est e la linea di costa a Sud-Ovest.

2.2. DESCRIZIONE DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento della Nuova Solmine S.p.A. è ubicato in località Casone nel Comune di Scarlino in

Provincia di Grosseto.

Referente IPPC per lo stabilimento in esame risulta essere il Sig. Miriano Meloni.

L'area dello stabilimento confina:

- ad Ovest con il fiume Pecora
- a Sud con lo stabilimento Tioxide
- ad Est con la Strada Provinciale n°105 "Casone" e con terreni di proprietà Nuova Solmine
- a Nord con la Strada Provinciale n°106 del "Cassarello" e con un'area dedicata ad attività artigianali, dove si trova un deposito di roulotte.

Le coordinate dello stabilimento rispetto al reticolo chilometrico UTM sono:

- 642 833,882 E

- 4 753 046,405 N

Lo stabilimento copre un'area di circa 80 ettari, di cui:

- circa 1.3 di fabbricati
- circa 2.5 di superfici attrezzate coperte
- circa 20 di superfici attrezzate scoperte
- circa 24 di stoccaggi pregressi inseriti nel piano regionale delle bonifiche
- restanti 32, circa, di superfici a verde.

All'interno del perimetro dello stabilimento è coinsediata la Società Syndial S.p.A., ma le superfici sopra menzionate non sono comprensive di tale insediamento.

Lo Stabilimento è servito da un raccordo ferroviario e da un pontile di attracco indipendente per navi; è inoltre allacciato alla rete elettrica nazionale (130 kV) di cui è normalmente fornitore.

Le aree circostanti al sito sono ad uso agricolo e/o industriale; le zone abitative e turistiche sono a circa 5 km con l'abitato di Scarlino e a circa 3 km con l'abitato di Follonica.

3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO DI STABILIMENTO

La **Caldaia BREDA tipo FH** - Matricola : 468154 MI - N° di fabbrica 6860 - N° di commissione 1048, installata presso lo Stabilimento Nuova Solmine di Scarlino (GR) è un generatore di vapore a servizio della centrale termoelettrica, alimentato a metano dal 2003, produce un quantitativo di vapore che si aggiunge a quello di recupero prodotto dalla linea di produzione acido solforico.

Attualmente l'uso della caldaia è continuo con variazioni di produzione anche repentine, in funzione delle condizioni commerciali di vendita dell'energia elettrica e delle esigenze d'impianto. In genere durante la notte e nei giorni festivi la produzione di vapore è al minimo tecnico, mentre nelle fasce privilegiate (dalla ore 8 alle ore 19 dei giorni feriali) la produzione di vapore può arrivare fino a 55-60 t/h.

La caldaia assume inoltre un ruolo fondamentale durante le fermate dell'impianto di produzione acido solforico, in quanto produce vapore di riscaldamento, sia gli impianti ausiliari (mantenimento serbatoi zolfo e acido solforico), che per l'impianto adiacente di biossido di titanio. Inoltre in caso di fermata improvvisa della linea di produzione acido solforico garantisce immediatamente il vapore all'utenza dello stabilimento Hutsmann Tioxide evitando problemi di fermi impianto repentino garantendo le migliori condizioni in termini ambientali e di sicurezza.

Lo scopo dello studio è di individuare i possibili interventi da effettuarsi sul generatore di vapore in modo che le emissioni in atmosfera da esso prodotte rientrino, a partire dal Febbraio 2013, nei limiti imposti dall'AIA.

4. BASI DI PROGETTO

I nuovi limiti sono stati assegnati in base ai valori per le caldaie a fuoco in funzionamento continuo indicati al D.M. 1 ottobre 2008 "Linee guida per l'individuazione e l'utilizzazione delle migliori tecniche disponibili in materia di impianti di combustione" per le attività elencate

nell'allegato I del decreto legislativo 18 febbraio 2005, n.59 par.4.2.6 "livelli di emissione NO_x e CO associate alle diverse tipologie d'impianto ed alle MTD".

I limiti di emissioni validi fino al Febbraio 2011 erano i seguenti:

- 100 mg/Nm³ per il monossido di carbonio,
- 300 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

Dal Febbraio 2011 al Febbraio 2013 i limiti di emissioni saranno i seguenti:

- 50 mg/Nm³ per il monossido di carbonio
- 300 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

Dal Febbraio 2013 in poi i limiti di emissioni saranno i seguenti:

- 50 mg/Nm³ per il monossido di carbonio
- 120 mg/ Nm³ per gli ossidi di azoto (come NO₂),
- 5 mg/ Nm³ per le polveri.

I valori di CO e NO_x sono riferiti al 3 % di ossigeno nei fumi anidri e si riferiscono a medie giornaliere nel normale funzionamento.

Le ore di normale funzionamento sono quelle con carico uguale o superiore al minimo tecnico definito in 12 MW_t.

Le medie orarie non potranno eccedere il 125 % della media giornaliera.

5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO

L'esercizio attuale dell'impianto dimostra come, all'interno delle ore di normale funzionamento, rappresentato da una produzione di 12 MW_t, il sistema è in grado di garantire delle emissioni di monossido di carbonio in linea con gli standard richiesti dall'AIA.

La riduzione dei limiti di emissione va ad incidere maggiormente sul contenuto di NO_x che ad oggi, si attestano, in tutte le condizioni di portata, ad un valore massimo di 190 mg/Nmc. Tale valore risulta non molto distante da quelli che sono gli standard richiesti per cui le linee di miglioramento proposte di seguito potranno essere adottate a passi successivi in modo da potersi fermare una volta raggiunti gli obiettivi ambientali suddetti.

Il contenuto degli ossidi di azoto dipende principalmente dalla temperatura di fiamma per cui le modifiche proposte andranno principalmente ad agire su una riduzione di tale parametro, pertanto ci concentreremo sull'ottimizzazione del sistema di combustione (bruciatori) e sull'abbassamento della temperatura di ingresso dell'aria di combustione. La riduzione dell'emissione di NO_x e CO viene riportata, all'interno delle linee guida, in modo congiunto

all'aumento di rendimento del sistema, in realtà per alcuni interventi le due cose non hanno un legame così stretto.

Gli obiettivi prefissi si possono ottenere in una serie di interventi contemporanei o alternativi che si riassumono di seguito:

- Interventi sui Bruciatori
- Ventilatori aria comburente ed estrazione fumi
- Riscaldatore aria comburente
- Ventilatore riciclo fumi

6. INTERVENTI SUI BRUCIATORI

L'intervento principale per ottenere una riduzione delle emissioni di ossidi di azoto e di monossido di carbonio è quello di installare nuovi bruciatori del tipo "ultra low NOx".

Essi sono bruciatori di ultima generazione studiati per ottenere bassissimi livelli di emissioni. Tali bruciatori sono di tipo "dual fuels", idonei alla combustione di combustibili gassosi e oli combustibili, anche in combustione mista contemporanea, di tipo a tiraggio forzato, provvisti di doppio registro assiale per l'aria di combustione primaria/secondaria, ognuno provvisto di comando con pistone ed elettrovalvola. I due registri consentono la ripartizione differenziata di due flussi d'aria all'interno della bocca del bruciatore e il controllo della vorticosità del flusso centrale e del flusso esterno.

L'aria di combustione attraversa i registri di parzializzazione, ciascuno regolabile in modo indipendente, mentre per generare la turbolenza dell'aria sono previsti degli "impeller" fissi. Il flusso del gas combustibile viene ripartito in due zone. La parte preponderante viene alimentata tramite un distributore, costituito da una serie di lance collocate esternamente alla bocca refrattaria, con ugelli gas tipo "multi-jet", estraibili dal fronte bruciatore e orientabili individualmente durante il funzionamento dell'impianto, in modo da ottimizzare la distribuzione del gas nella bocca del bruciatore e limitare la formazione di ossidi di azoto termici. Parte del gas viene inviato invece nel bruciatore tramite una canna gas centrale per stratificare i flussi del gas nel bruciatore e ridurre la formazione di NO_x: la stessa canna gas svolgerà la funzione di minimo tecnico del bruciatore in condizione di "stand-by a caldo".

L'inserimento di questo tipo di bruciatori comporterà delle modifiche, sia di software, che di hardware; pertanto dovrà essere variato, oltre che il cablaggio all'interno delle logiche del BMS, lo sviluppo (aggiornamento) di un nuovo programma di gestione della caldaia integrativo all'attuale in modo da mantenere l'attuale gestione remota dell'impianto e le sicurezze impiantistiche attuali.

7. INTERVENTI SUI VENTILATORI ARIA COMBURENTE ED ESTRAZIONE FUMI

Attualmente il sistema di invio aria di combustione e fumi al camino risulta essere effettuato per mezzo di due ventilatori posti rispettivamente a monte ed a valle della camera di

combustione. Tale funzionamento viene detto bilanciato ed è regolato dalla depressione in camera di combustione che garantisce, in qualsiasi momento, l'allontanamento dei fumi.

I ventilatori esistenti hanno un buon funzionamento e sotto il profilo di portate di esercizio garantiscono la produzione di vapore nei range di progetto.

Queste apparecchiature, una delle quali è stata installata in occasione del revamping a metano (2003), non sono attualmente gestiti con un inverter rendendo perciò la gestione dell'impianto al minimo tecnico non ottimizzata sotto il profilo dei rendimenti energetici.

Ciò non incide direttamente, né sulla qualità, né sulla quantità delle emissioni per cui tale sviluppo si ritiene marginale ed attuabile a fronte di uno screening da effettuare sulla fattibilità economica dipendente dal tipo di marcia futura della caldaia.

8. INTERVENTI SUL RISCALDATORE ARIA COMBURENTE

L'aria di combustione prevede, nell'assetto attuale, un riscaldatore aria rotativo di tipo "Ljungstroem" che ha subito un grosso intervento manutentivo da parte di Ruths (società responsabile del revamping a metano) già nel 2003. La sua efficienza, basata sostanzialmente sulla capacità di tenuta cioè dal basso grado di bypass aria di combustione -fumi, è andata però deteriorandosi nel tempo e il suo scarso rendimento dovuto a infiltrazioni dell'aria nel circuito fumi è dimostrato dall'elevata differenza fra le portate misurate dell'aria e dei fumi e dalla temperatura molto bassa dei fumi al camino (ca. 100 °C).

Si presentano pertanto due eventualità:

Se in futuro si prevede di far funzionare il generatore per lunghi periodi a carichi vicino al nominale e quindi è importante mantenere un buon rendimento globale, converrà intervenire sul riscaldatore per ripristinarne l'efficienza.

Se invece per la maggior parte dell'anno la caldaia dovesse funzionare al minimo tecnico, si potrebbe accettare di perdere qualche punto percentuale di rendimento e by-passare il riscaldatore sia lato aria sia lato fumi, alimentando i bruciatori con aria comburente a temperatura ambiente.

Tali aspetti si inseriscono nella valutazione della massimizzazione/ottimizzazione dei rendimenti, ma non vanno ad incidere sull'aspetto emissivo.

Lo studio sulla riduzione delle emissioni della caldaia Breda non va a concentrarsi sul quantitativo di CO, ma va maggiormente e riferirsi al contenuto di NOx.

Il contenuto degli ossidi di azoto risulta essere direttamente proporzionale alla temperatura di fiamma e quindi ad una riduzione della temperatura di ingresso dell'aria di combustione.

Questo può essere ottenuto mediante il bypass parziale o completo del preriscaldatore "Ljungstroem".

9. INTERVENTI SUL VENTILATORE RICICLO FUMI

Il riciclo dei fumi consiste nel prelievo di una piccola quantità di gas combusti (ca. 15 %) a monte del camino di scarico in atmosfera e di miscelarli con l'aria comburente nella condotta di

alimentazione dei bruciatori, a valle del misuratore di portata esistente. A tale scopo occorre installare un apposito ventilatore centrifugo di ricircolo e la relativa condotta.

L'intervento di utilizzo del riciclo parziale dei fumi di combustione si renderebbe necessario qualora ci fosse l'installazione dei nuovi bruciatori del tipo "ultra low NO_x" e un ripristino del riscaldatore d'aria "Ljungstroem", infatti nell'assetto attuale, cioè con un basso rendimento del riscaldatore, la temperatura sarebbe al limite di accettabilità per l'utilizzo dei nuovi bruciatori con il rischio di non raggiungere i livelli di emissione richiesti.

Pertanto si scegliesse l'alternativa di eseguire la manutenzione del riscaldatore aria, si renderebbe necessario l'inserimento di un ricircolo dei fumi di combustione con lo scopo principale di abbassare la temperatura del flusso d'aria.

10. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

Andando ad analizzare le singole ipotesi effettuate sul revamping, in considerazione che la caldaia ha prevalentemente un marcia in cui si alternano carichi ridotti a carichi medio-elevati e del fatto che il limite obiettivo stabilito da AIA sugli ossidi di azoto non è di molto difforme da quello di esercizio, Nuova Solmine propone un approccio fatto a step in modo da valutare il peso di ciascuna miglioria in funzione della sostenibilità ambientale degli interventi e dei rendimenti del sistema.

Pertanto propone il seguente programma, costituito da singoli interventi indipendenti e disgiunti tra di loro che vanno nella direzione di una riduzione progressiva degli ossidi di azoto:

- Tuning dei bruciatori attuali con ottimizzazione delle temperature di fiamma e della combustione, con utilizzo dell'attuale parziale by pass del riscaldatore d'aria "Ljungstroem"
- Realizzazione di un by pass completo del pre-riscaldatore d'aria "Ljungstroem" in grado di regolare la temperature dell'aria comburente
- Sostituzione parziale e/o completa dei bruciatori attuali con nuovi bruciatori del tipo "ultra low NO_x"
- Manutenzione del riscaldatore d'aria "Ljungstroem" e Installazione di un ventilatore di riciclo fumi

Gli interventi suddetti verranno attuati all'interno dell'intervallo entro la scadenza di Febbraio 2013 e consentiranno alla caldaia "Breda" di raggiungere, nelle ore di normale funzionamento, i limiti AIA.

**STUDIO DI FATTIBILITA' PER L'ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI
PER L'IMPIANTO DI PRODUZIONE ACIDO SOLFORICO CAMINO B1F**

INDICE

1. **PREMESSA**
2. **INQUADRAMENTO DESCRIZIONE DEL SITO**
3. **DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO**
4. **BASI DI PROGETTO**
5. **ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO**
6. **INTERVENTI SUL CONVERTITORE**
7. **ABBATTIMENTO SO₂ SUL GAS AL CAMINO**
8. **ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE**
9. **DETERMINAZIONE DELLA RESA DI CONVESSIONE**

1. PREMESSA

La presente documentazione è stata redatta per ottemperare alla prescrizione n. 1, punto 9.1 del PIC, formulata dal MATTM nel decreto di Autorizzazione Integrata Ambientale, prot. DVA-DEC-2010-997 del 28/12/2010.

Il riferimento principale con cui sono state condotte le varie considerazioni è rappresentato dalle BAT inserite nel documento di riferimento europeo BRef "large volume inorganic chemicals – ammonia, acid and fertilisers" redatto dalla commissione IPPC nell'Agosto del 2007 e dall'esperienze di progettazione e gestione maturate su impianti di acido solforico analoghi.

2. INQUADRAMENTO DELL'AREA E DESCRIZIONE DEL SITO

2.1. INQUADRAMENTO DELL'AREA DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento in oggetto si colloca nella parte terminale della Valle del Fiume Pecora nell'ambito della pianura del Casone, compresa tra l'abitato di Follonica ed i rilievi di Poggio Petraiola a Nord, la dorsale collinare delle Serre ad Est, i rilievi collinari di Scarlino e Gavorrano a Nord-Est e la linea di costa a Sud - Ovest.

2.2. DESCRIZIONE DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento della Nuova Solmine S.p.A. è ubicato in località Casone nel Comune di Scarlino, Provincia di Grosseto.

Il referente IPPC per lo stabilimento in esame risulta essere il Sig. Miriano Meloni.

L'area dello stabilimento confina:

- ad Ovest con il fiume Pecora;
- a Sud con lo stabilimento Tioxide;
- ad Est con la Strada Provinciale n°105 "Casone" e con terreni di proprietà Nuova Solmine;
- a Nord con la Strada Provinciale n°106 del "Cassarello" e con un'area dedicata ad attività artigianali.

Le coordinate dello stabilimento sono:

- 42° 55' 34" N
- 10° 47' 49" E

Lo stabilimento copre un'area di circa 80 ettari, di cui:

- circa 1.3 di fabbricati
- circa 2.5 di superfici attrezzate coperte
- circa 20 di superfici attrezzate scoperte
- circa 20 di stoccaggi pregressi inseriti nel piano regionale delle bonifiche
- restanti 30, circa, di superfici a verde.

All'interno del perimetro dello stabilimento sono coesediate diverse società, ma le superfici sopra menzionate non sono comprensive di tali insediamenti.

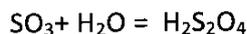
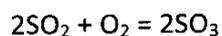
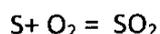
Lo Stabilimento è servito da un raccordo ferroviario e da un pontile di attracco indipendente per navi; è inoltre allacciato alla rete elettrica nazionale (130 kV) di cui è normalmente fornitore.

Le aree circostanti al sito sono ad uso agricolo e/o industriale; le zone abitative e turistiche sono a circa 5 km con l'abitato di Scarlino e a circa 3 km con l'abitato di Follonica.

3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO DI STABILIMENTO

La Nuova Solmine produce acido solforico dalla combustione dello zolfo, attraverso il metodo catalitico e successivo assorbimento in acido solforico.

Il processo si basa sull'ossidazione diretta dello zolfo ad anidride solforosa (SO_2) e successivamente all'ossidazione catalitica ad anidride solforica (SO_3) per opera dell'ossigeno atmosferico. Esaurita la fase di ossidazione il processo si conclude con l'assorbimento in soluzione acquosa dell'anidride solforica prodotta; il tutto avviene secondo le seguenti reazioni:



La reazione di formazione dell' SO_2 dalla combustione dello zolfo è fortemente esotermica; l'energia termica che si sviluppa dalla combustione viene recuperata nella caldaia per la produzione di vapor d'acqua.

La trasformazione avviene molto velocemente ed in maniera integrale, mentre l'ossidazione successiva ad anidride solforica è in realtà una reazione di equilibrio, che però alla temperatura a cui si opera (circa 420-440°C) in presenza di un catalizzatore eterogeneo è spostata verso la formazione di SO_3 .

L'ossidazione avviene abbastanza velocemente poiché l' SO_2 viene a contatto con l'ossigeno su appositi catalizzatori di pentossido di vanadaio (V_2O_5).

L'aria di combustione utilizzata in questa fase, prima di essere immessa insieme allo zolfo fuso nel forno di combustione, viene purificata ed essiccata.

L' SO_3 che esce dagli apparecchi di catalisi viene a contatto in apposite torri di assorbimento con dell'acido solforico che assorbe l'anidride solforica.

La regolazione della concentrazione dell' H_2SO_4 prodotto avviene per addizione di H_2O nel serbatoio di raccolta posto alla base delle torri di assorbimento, mentre la regolazione della temperatura viene effettuata per mezzo di scambiatori. L'impianto è in grado di produrre anche oleum che in sostanza è acido solforico al 100% con dell'anidride solforica sciolta al proprio interno. L'acido solforico e l'oleum così ottenuti vanno direttamente ai serbatoi di stoccaggio. L'acido utilizzato nella torre essiccante ha la funzione di assorbire l'umidità dell'aria e viene riciclato alle torri di assorbimento dell' SO_3 .

L'intero processo produttivo viene gestito e monitorato attraverso un sistema di controllo che rileva e opera in continuo in opzione remoto su determinati parametri relativi alla qualità dei prodotti (portate, caratteristiche gas, torbidità prodotti, temperature, etc.), la sicurezza degli impianti (portate, temperature, pressioni, etc.) la conformità dei reflui (portata, temperatura e contenuto in SO₂ degli effluenti gassosi; temperatura e pH reflui liquidi).

Lo stabilimento lavora a ciclo continuo per 365 giorni all'anno.

Le varie fasi/attività che caratterizzano il processo sono:

- A. Ricevimento dello zolfo, solido con autotreni e liquido (fuso) con autocisterne.
- B. Stoccaggio dello zolfo solido nei due piazzali di stoccaggio (capacità da circa 5.000 ton. cadauno), mentre lo zolfo liquido è inviato direttamente al serbatoio di stoccaggio.
- C. Fusione e filtrazione dello zolfo solido ed invio al serbatoio di stoccaggio (capacità circa. 1800 ton).
- D. Combustione dello zolfo nel forno per produzione di Anidride Solforosa

$$S + O_2 = SO_2 + \text{Calore.}$$
- E. Recupero del calore prodotto con caldaia per produzione di vapore d'acqua.
- F. Controllo temperatura dei gas solforosi in ingresso alla successiva fase di conversione e di punto H).
- G. Controllo contenuto SO₂ dei gas solforosi in ingresso alla conversione (H).
- H. Conversione della SO₂ in SO₃, tramite passaggio in un convertitore a quattro stadi in presenza di Pentossido di Vanadio (V₂O₅) come catalizzatore. Poiché la reazione è esotermica, la temperatura viene controllata facendo passare il gas in refrigeranti intermedi posti esternamente ai vari stadi.
- I. Trasformazione dell' SO₃ (per assorbimento in soluzione acida) in acido solforico al 96-99%. La trasformazione in acido riguarda circa l'80 % della produzione di SO₃, la rimanente viene utilizzata per produrre oleum 104,5 - 105,5. La reazione (esotermica) avviene in due torri di assorbimento ed il mantenimento della temperatura è fatto con scambiatori di calore a piastre refrigerati con acqua di mare.
- J. Controllo in continuo del titolo dei flussi liquidi, sia per l'acido solforico, che per l'oleum.
- K. Controllo in continuo della torbidità sull'invio a stoccaggio di acido solforico e oleum.
- L. Stoccaggio delle produzioni di acido e oleum in serbatoi metallici. Ogni serbatoio adibito all'oleum è inoltre contenuto entro una struttura chiusa in cemento armato. Tutti localizzati dentro bacino di contenimento.
- M. Spedizione acido solforico e/o oleum tramite autocisterne e ferrocisterne dalle rispettive baie di carico.
- N. Spedizione acido solforico a stabilimento confinante tramite condotta in ferro.
- O. Spedizione e/o ricevimento acido solforico via mare con trasporto da/per nave (ancorata al pontile a mare) con condotta in ferro, il cui primo tratto dallo stabilimento comune alla spedizione punto "N".

P. Giornalmente vengono prelevati (e analizzati) da ogni serbatoio (sia acido che oleum) campioni del prodotto in essi contenuto, idem viene fatto in uscita dall'impianto di produzione.

Q. Il vapore prodotto nella caldaia (E) viene inviato alla centrale termoelettrica per la produzione di energia elettrica e per la redistribuzione della parte necessaria ai servizi, e per la cessione a terzi.

Una sintesi delle produzioni può essere così riassunta :

- produzione massima in acido solforico 100% 70 t/h
- produzione massima di vapore ca.85 t/h
- consumo di zolfo liquido al 100% per t di acido solforico 0,328 ton

4. BASI DI PROGETTO

Lo stabilimento Nuova Solmine di Scarlino opera ad un livello di conversione $SO_2 \rightarrow SO_3$ vicino a 99,6-99,8% con un gas al camino contenente ca, 900-1000 mg/Nm³ di SO_2 , pari a 1.8-2,2 kg SO_2 per tonnellata di acido solforico. Tali valori risultano essere al disotto di quelli richiesti dalle normative (rispettivamente 1200 mg/m³).

Scopo di questo studio di fattibilità è di esaminare le possibili alternative di processo presenti per il raggiungimento dell'obiettivo, verificando la tecnologia più affidabile che presenta, comunque, costi di investimento sostenibili.

Nella tabella qui di seguito sono riassunte le basi di progetto per lo studio.

A. SITUAZIONE ATTUALE

L'attuale situazione corrisponde ad una produzione giornaliera di 1700 t di H_2SO_4

I dati relativi all'impianto risultano essere:

Corrente: gas al camino

Portata: Nm^3/h 138.000

m^3/h 176,000

Composizione:	Kmoli/h
SO_2	2.17
SO_3	tracce
O_2	435.7
N_2	5722.43
TOTALE	6160.3

Peso Molecolare medio 28.31

Temperatura $75^\circ C$

Pressione 10 mmH₂O

I dati sopraesposti corrispondono a un'emissione di SO_2 pari a $1100 \text{ mg}/Nm^3$ corrispondenti a $151,8 \text{ kg}/h$ di SO_2

$2,17 \text{ kgSO}_2/t \text{ H}_2\text{SO}_4$

B. SITUAZIONE DESIDERATA

La futura situazione corrisponde ad una produzione giornaliera di 1700 t di H_2SO_4 corrispondenti ad un'emissione di SO_2 pari a $680 \text{ mg}/Nm^3$

equivalenti a $94 \text{ kg}/h$ di SO_2

$1,34 \text{ kg SO}_2/t \text{ H}_2\text{SO}_4$

5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO

La riduzione dell'emissione di SO_2 può, in linea di principio, essere ottenuta in due modi:

- 5.1 Interventi sul convertitore
- 5.2 Interventi sul gas di coda

Nel primo caso si tratta di intervenire sui parametri sensibili dell'effetto catalitico. In particolare andremo a variare l'assetto del convertitore modificando il numero dei letti, la quantità del catalizzatore caricata ed il tipo di catalizzatore confrontando ogni modifica con la sensibilità delle emissioni al camino.

Nel secondo caso si prevede un trattamento del gas in uscita dalla torre di assorbimento finale con un agente chimico (ammoniaca, soda, acqua ossigenata) o chimico-fisico (adsorbimento/ossidazione).

Le due alternative saranno descritte e discusse nei capitoli seguenti.

6. INTERVENTI SUL CONVERTITORE

Si prendono in esame i seguenti sottocasi:

- 6.1** **Uso di catalizzatore al cesio nel IV° strato**
- 6.2** **Sfruttamento al massimo dello spazio e rinnovo del catalizzatore**
- 6.3** **Variazione del numero dei letti**

6.1 USO DI CATALIZZATORE AL CESIO

In questa scelta progettuale si inserisce il catalizzatore a base di cesio, sempre supportato da allumina (come per il pentossido di vanadio), al quarto letto catalitico con il vantaggio di poter sfruttare una temperatura di ingresso gas al quarto letto un po' inferiore in quanto tale catalizzatore risulta attivo a temperature di 380-400 °C.

Tale caratteristica permette di avere una maggiore conversione nell'ultimo letto catalitico a vantaggio della riduzione delle emissioni.

L' applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Non si varia il numero dei letti attualmente presenti in impianto;
- Si prevede di caricare catalizzatore al cesio nel quarto strato del convertitore al massimo consentito;
- il caricamento degli altri tre letti resta invariato rispetto all'attuale configurazione.

Operando con sofisticati programmi di simulazione della conversione, utilizzati sia per i revamping che per la progettazione ex novo di questo tipo di impianti, si può dimostrare che il valore di emissione di SO₂ in atmosfera stimato risulta essere del 15% inferiore ai futuri limiti AIA.

6.2 SFRUTTAMENTO AL MASSIMO DELLO SPAZIO DISPONIBILE

La seconda possibilità è rappresentata dalla massimizzazione del catalizzatore ai letti 1°, 2° e 3° aggiunta all'installazione del catalizzatore al cesio nel 4° letto. Questa soluzione va naturalmente a massimizzare l'effetto del catalizzatore e quindi il rendimento in tutti i letti catalitici presenti.

Tale applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Non si varia il numero dei letti attualmente presenti in impianto;
- Si carica il IV° letto con catalizzatore al cesio;
- Si caricano al massimo gli altri tre letti con catalizzatore convenzionale, e si rinnova completamente la carica presente.

In questo caso, sulla base dei risultati forniti dai simulatori, raggiungiamo delle emissioni inferiori rispetto al caso precedente in quanto i quantitativi di progetto di catalizzatore risultano essere piuttosto cautelativi. Il valore di emissione di SO₂ in atmosfera stimato risulta essere del 40% inferiore ai futuri limiti AIA.

6.3 VARIAZIONE DEL NUMERO DEI LETTI DEL CONVERTITORE

L'ultima alternativa presente, inerente sempre la sezione di conversione catalitica, è l'inserimento di uno strato aggiuntivo di catalizzatore. Tale strato si va ad inserire nella corrente che va alla torre di assorbimento primaria ed ha lo scopo di massimizzare il rendimento di conversione della prima sezione di conversione a monte del primo assorbimento andando perciò a trasformare l'impianto da un 2+2 (doppia catalisi doppio assorbimento) in un 3+2.

In aggiunta a tale modifica si può associare l'installazione, nell'ultimo letto catalitico, del catalizzatore al cesio.

Tale applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Si aggiunge un letto di catalizzatore con funzione di 3° letto;
- Si carica catalizzatore al cesio nel nuovo letto e al 4° (ora 5°) letto del convertitore.

Il risultato dell'operazione, analizzato anch'esso con idonei simulatori, porta ad al raggiungimento di un livello di emissione pari un terzo del nuovo limite AIA.

Tale installazione comporta però, oltre che un elevato costo di investimento, una bassa garanzia di continuità temporale in quanto aumentano le perdite di carico e quindi l'aria a disposizione della reazione, diminuiscono proporzionalmente i margini sulla soffiante di processo, andando ad influire in modo diretto sul graduale decadimento dei rendimenti catalitici.

6.3.1 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-005 è riportato lo schema di flusso dell'ipotesi descritta.

7. ABBATTIMENTO SO₂ SUL GAS AL CAMINO

L'abbattimento dell'SO₂ nei gas di coda è ad oggi la tecnologia maggiormente utilizzata e con i migliori risultati soprattutto nei retrofitting degli impianti esistenti.

Nella valutazione globale che verrà effettuata alla fine di questo paragrafo dovrà essere tenuta in considerazione la capacità di gestione dei reflui in uscita da questo tipo di processi, la cui qualità e la variabilità di recezione del mercato potrebbero risultare una criticità agghiacciante.

Sono possibili diverse soluzioni, sia sotto l'aspetto del processo, sia, a parità di processo, sotto l'aspetto dell'agente chimico usato per l'abbattimento. Ad oggi risultano disponibili sul mercato, con maggiori o minori referenze, i seguenti tipi di soluzioni:

- Lavaggio dei gas di coda con scrubber con:

- ammoniacale;
- soda per ottenere solfito/bisolfito;
- soda per ottenere solfato;
- acqua ossigenata.

Di seguito si riporta la descrizione delle differenti modalità alternative.

7.1 LAVAGGIO DEL GAS DI CODA CON SOLUZIONE AMMONIACALE

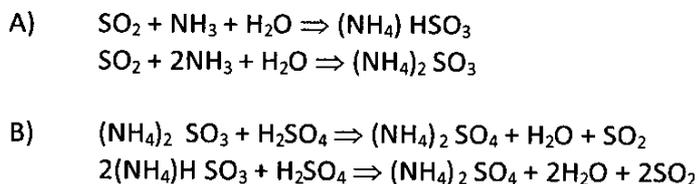
Il lavaggio effettuato con ammoniacale comporta da una parte l'assorbimento dell'anidride solforosa e dall'altra la formazione di solfito d'ammonio che viene successivamente acidificato e ossidato per la produzione di solfato d'ammonio; tale procedimento comporta la formazione di anidride solforosa che viene quindi ricircolata al processo.

Questo tipo di impianto è stato molto usato nei siti nei quali il solfato ammonico veniva poi reimesso sul mercato come fertilizzante; attualmente tale produzione risulta essere piuttosto volatile.

Ad oggi il solfato ammonico è difficilmente vendibile in soluzione; deve quindi essere cristallizzato con conseguenti aumenti, sia nei costi di trasformazione e trattamento, che nella complessità operativa. Inoltre l'utilizzo di ammoniacale comporta lo stoccaggio in pressione secondo opportuni standard, con potenziali problemi di salute e sicurezza.

7.1.1 REAZIONI

La chimica del processo è la seguente:



Le prime reazioni (A) avvengono nella colonna di lavaggio, le seconde (B) in una colonna di ossidazione/acidificazione in cui la soluzione di spurgo viene acidificata e in cui si completa l'ossidazione con insufflazione di aria.

7.1.2 PRODOTTI

I prodotti delle reazioni sono :

- una soluzione di solfato ammonico con concentrazione vicino alla saturazione
- una corrente di SO₂ ed aria che viene riciclata in testa all'impianto solforico recuperando la SO₂

Il contenuto di SO₂ nel gas al camino può essere ridotto al valore desiderato da Nuova Solmine.

7.1.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-001 è riportato lo schema di flusso.

7.2 LAVAGGIO DEI GAS DI CODA CON SOLUZIONE SODICA PER OTTENERE SOLFITO/BISOLFITO SODICO

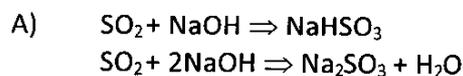
Il lavaggio dei gas di coda con soluzione sodica va ad impiegare un reattivo che assorbe completamente l'anidride solforosa a fronte della formazione di solfito e bisolfito di sodio.

Data la concentrazione relativamente elevata di ossigeno rispetto a quella di SO_2 , il gruppo di reazioni di formazione del solfato di sodio diventa importante; per tale motivo la soluzione madre di solfito/bisolfito risulta di fatto fuori specifica per Na_2SO_4 .

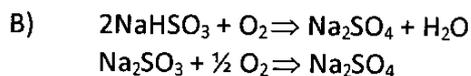
Si può avere una purificazione mediante raffreddamento con deposito di Na_2SO_4 per sovrasaturazione, incrementando però i costi di investimento ed esercizio e originando un rifiuto in più da smaltire. In aggiunta a quanto sopraesposto, il solfito/bisolfito risulta producibile in quantità esigue.

7.2.1 REAZIONI

La chimica del processo è :



a tali reazioni si sovrappone però quella di ossidazione a solfato cioè:



7.2.2 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-002 è riportato lo schema di flusso.

7.3 LAVAGGIO DEI GAS DI CODA CON SOLUZIONE SODICA PER OTTENERE SOLFATO SODICO

L'altra soluzione, impiegante sempre idrossido di sodio, va ad utilizzare un reattivo che assorbe completamente l'anidride solforosa a fronte della formazione di solfito e bisolfito di sodio. Successivamente la soluzione viene acidificata con conseguente ossidazione dei solfiti e bisolfiti formati a solfati con liberazione di anidride solforosa riciclata direttamente nell'impianto. Quest'ultima trasformazione avviene in una colonna di acidificazione/ossidazione con insufflazione d'aria come nel caso di lavaggio ammoniacale.

Il processo ha il vantaggio di produrre una corrente di solfato sodico che può essere immessa nello scarico a mare, e di recuperare parte della SO₂ che viene riciclata e convertita ad acido.

Lo svantaggio è rappresentato dalla produzione di una soluzione salina concentrata che viene, quindi, scaricata direttamente in mare.

7.3.1 REAZIONI

La chimica del processo è:

- A) $SO_2 + NaOH \Rightarrow NaHSO_3$
 $SO_2 + 2NaOH \Rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$
- B) $2NaHSO_3 + H_2SO_4 \Rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$
 $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \Rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$

7.3.2 PRODOTTI

I prodotti della reazione sono:

- una soluzione di solfato sodico
- una corrente di SO₂ ed aria che viene riciclata in testa all'impianto acido solforico

Il contenuto di SO₂ nel gas al camino può essere ridotto al valore desiderato da Nuova Solmine.

7.3.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-003 è riportato lo schema di flusso.

7.4 LAVAGGIO DEL GAS DI CODA CON SOLUZIONE CONTENENTE ACQUA OSSIGENATA

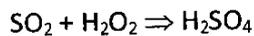
L'ultima soluzione tra quelle elencate è rappresentata dal lavaggio dei gas di coda con acqua ossigenata (perossido di idrogeno) la quale, in un'adeguata torre di assorbimento, reagisce completamente l'anidride solforosa trasformandola in anidride solforica che, in soluzione acquosa, si trasforma in acido solforico.

La soluzione di lavaggio è acido solforico diluito con una concentrazione variabile tra il 5-20%, quindi disponibile come acqua di diluizione all'interno dell'impianto stesso andando ad eliminare il problema del trattamento del refluo il quale viene integralmente riciclato.

Lo svantaggio maggiore è rappresentato dall'aumento dei costi di esercizio dato il costo elevato dell'acqua ossigenata, mentre in termini di consumi le volumetrie in gioco risultano essere abbondantemente sostenibili.

7.4.1 REAZIONI

La chimica del processo è:



7.4.2 PRODOTTI

Si ottiene una soluzione di acido solforico con una concentrazione attorno al 5-20% che verrà utilizzata integralmente come "acqua" di diluizione, azzerando praticamente la produzione di reflui e massimizzando così la produzione di acido solforico. Il contenuto di SO₂ al camino può essere ridotto attorno ad un quarto del nuovo valore limite richiesto in AIA.

7.4.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-003 è riportato lo schema di flusso.

8. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

Andando ad analizzare le singole ipotesi effettuate sul revamping del sistema di conversione, appare evidente che le opportunità riportate rappresentano un'ottimizzazione dell'attuale rendimento catalitico del sistema.

L'inserimento del cesio al quarto letto, garantirebbe, in termini assoluti un rispetto dei limiti AIA, così come un piccolo passo avanti si otterrebbe con la massimizzazione del quantitativo di catalizzatore nei rimanenti letti.

Tali soluzioni però non danno garanzie sulla velocità di degrado dell'attività catalitica dei singoli letti che risulta essere, in generale, funzione delle perdite di carico e quindi dello sporcamento/degrado del catalizzatore, nonché dall'invecchiamento e cioè della mancata rigenerazione dello stesso con conseguente diminuzione della resa globale del sistema. L'effetto di difficile valutazione risulta quello di riuscire a simulare quanto dell'abbassamento di rendimento dei primi letti può essere assorbito dai letti rimanenti fermo restando il raggiungimento delle performances ambientali richieste.

La possibilità di inserimento di un quinto letto e del catalizzatore al cesio appare poco fattibile, sia sotto l'aspetto di processo in quanto inserisce delle perdite di carico aggiuntive (500 mm c.a.), che e soprattutto sotto l'aspetto logistico, in quanto l'impianto presenta volumetrie piuttosto importanti e la ricollocazione di un ulteriore letto in un'ideale posizione, di uno scambiatore gas/gas aggiuntivo, nonché della modifica delle tubazioni (diametri di 2 mt) di ingresso uscita gas delle varie apparecchiature appare molto invasiva. Inoltre anche in questo caso, che inizialmente risente dell'effetto benefico rappresentato dai rendimenti del materiale catalitico nuovo, rimane l'incognita del degrado del catalizzatore che con l'esercizio subisce una normale diminuzione con conseguente abbattimento dei parametri di performances ambientali del sistema.

Attualmente questo effetto risulta essere controbilanciato dal fattore di over-design dei letti catalitici, ma nella configurazione futura, dato l'alto rendimento di conversione richiesto, tale bonus non risulta più disponibile.

Andando a valutare le ipotesi effettuate sull'installazione di un sistema di abbattimento anidride solforosa sui gas di coda si vede che tale soluzione garantisce performances ambientali simili al variare della soluzione assorbente.

Pertanto la scelta del chemical ottimale risente in modo determinante del tipo e della qualità del reflujo prodotto, dalla sua gestione (vendita o smaltimento) e dalle complicazioni/installazioni impiantistiche aggiuntive.

L'utilizzo dell'ammoniaca come soluzione di abbattimento, data l'estrema volatilità del mercato del solfito d'ammonio in soluzione, ne determina la necessità di un'unità di cristallizzazione e quindi un'importante complicazione impiantistica per il suo ottenimento. Ciò determina un innalzamento dei costi di investimento e di esercizio dell'impianto ed una dipendenza dalla reattività del mercato del prodotto. Ci riserviamo comunque di effettuare sondaggi di mercato per la verificarne la fattibilità.

Analoghe considerazioni devono essere fatte per l'utilizzo della soluzione sodica in quanto, sia nella prima configurazione, cioè per la produzione di bisolfito, che nella seconda per l'ossidazione a solfato, evidenziano problematiche, di qualità del prodotto e di possibilità di avere un reflujo scaricabile direttamente nel canale a mare.

Anche in questo caso volendo ottenere del solfito o bisolfito con qualità sufficiente per la vendita, poiché la formazione di solfato risulta un inquinante e poiché tale formazione è facilitata dalla bassa concentrazione di anidride solforosa nella corrente gassosa, questo comporta una la necessità di una cristallizzazione. Tale processo andrà a separare, mediante raffreddamento, il residuo precipitato di solfati rendendo disponibile una soluzione di solfiti e bisolfiti. Ci riserviamo anche in questo caso di effettuare sondaggi di mercato per la verificarne la fattibilità.

La terza soluzione, rappresentata dall'utilizzo dell'acqua ossigenata (perossido di idrogeno), non avendo il problema della gestione del refluo, che viene riciclato integralmente all'interno del processo e neppure la necessità di una torretta di degassaggio, rappresenta il migliore compromesso in termini sostenibilità ambientale, salute e sicurezza nonché secondariamente sui costi di prima installazione e esercizio dell'impianto.

Pertanto le soluzioni di installare il cesio allo strato di coda con o senza massimizzazione della volumetria di catalizzatore e l'installazione di uno scrubber sui gas di coda, vanno entrambe a garantire i parametri di performances richiesti.

Entrambe le soluzioni risultano essere, sia sotto il profilo ambientale, che impiantistico sostenibili pertanto riteniamo di proseguire gli studi in merito andando a verificare installazioni funzionanti in impianti analoghi al nostro in modo da raccogliere referenze in merito, sia all'aspetto di abbattimento in valore assoluto, che sui tempi di degrado con l'esercizio dell'impianto.

Ci riserviamo pertanto di poter intraprendere la scelta più giusta per il nostro tipo di processo in funzione delle risultanze ottenute ed eventualmente andando ad operare una delle due ipotesi suddette, verificare il suo effetto reale a seguito del quale, in dipendenza dei risultati ottenuti, proseguire nella successiva scelta in modo da raggiungere in termini assoluti ed in termini temporali la garanzia sulle performances ambientali richieste.

Nel caso in cui, nel corso della realizzazione progettuale di tali interventi, dovessero presentarsi modalità alternative o migliori tecnologie per il trattamento delle emissioni di anidride solforosa al camino, eventuali modifiche progettuali verranno preventivamente concordate con gli enti interessati.

9. DETERMINAZIONE DELLA RESA DI CONVERSIONE

La determinazione della resa di conversione risulta essere di difficile valutazione in quanto i misuratori della concentrazione in ingresso alla sezione catalitica non danno dati di una precisione sufficiente alla determinazione di valori con un'accuratezza alla seconda cifra decimale.

La determinazione di tale parametro può essere però effettuata andando a confrontare l'acido prodotto, mediante un controllo mensile del livello dei serbatoi e delle spedizioni effettuate, con la quantità massica di anidride solforosa emessa.

L'alternativa è quella di valutare lo zolfo consumato ed andarlo a confrontare con la quantità massica di anidride solforosa emessa.

Chiaramente in entrambe i trattandosi di tonnellate di acido solforico, zolfo e anidride solforica il tutto dovrà essere rapportato alla medesima specie chimica.

Il calcolo che verrà effettuato per la determinazione della resa sarà il seguente:

Valutando l'acido prodotto:

Resa di conversione = $\frac{\text{acido prodotto (ton/mese)}}{[\text{acido prodotto (ton/mese)} + (\text{anidride solforosa emessa (kg/mese)} * 98 / (64 * 1000))]} * 100$

O in alternativa valutando lo zolfo consumato:

Resa di conversione = $\frac{\text{zolfo consumato (ton/mese)}}{[\text{acido prodotto (ton/mese)} + (\text{anidride solforosa emessa (ton/mese)} * 32 / (64 * 1000))]} * 100$



**STUDIO DI FATTIBILITA' PER L'ABBATTIMENTO DELLE EMISSIONI
PER L'IMPIANTO DI PRODUZIONE ACIDO SOLFORICO CAMINO B1F**

INDICE

1. PREMESSA
2. INQUADRAMENTO DESCRIZIONE DEL SITO
3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO
4. BASI DI PROGETTO
5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO
6. INTERVENTI SUL CONVERTITORE
7. ABBATTIMENTO SO₂ SUL GAS AL CAMINO
8. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE
9. DETERMINAZIONE DELLA RESA DI CONVERSIONE

1. PREMESSA

La presente documentazione è stata redatta per ottemperare alla prescrizione n. 1, punto 9.1 del PIC, formulata dal MATTM nel decreto di Autorizzazione Integrata Ambientale, prot. DVA-DEC-2010-997 del 28/12/2010.

Il riferimento principale con cui sono state condotte le varie considerazioni è rappresentato dalle BAT inserite nel documento di riferimento europeo BRef "large volume inorganic chemicals – ammonia, acid and fertilisers" redatto dalla commissione IPPC nell'Agosto del 2007 e dall'esperienze di progettazione e gestione maturate su impianti di acido solforico analoghi.

2. INQUADRAMENTO DELL'AREA E DESCRIZIONE DEL SITO

2.1. INQUADRAMENTO DELL'AREA DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento in oggetto si colloca nella parte terminale della Valle del Fiume Pecora nell'ambito della pianura del Casone, compresa tra l'abitato di Follonica ed i rilievi di Poggio Petraiola a Nord, la dorsale collinare delle Serre ad Est, i rilievi collinari di Scarlino e Gavorrano a Nord-Est e la linea di costa a Sud - Ovest.

2.2. DESCRIZIONE DELLO STABILIMENTO

Lo stabilimento della Nuova Solmine S.p.A. è ubicato in località Casone nel Comune di Scarlino, Provincia di Grosseto.

Il referente IPPC per lo stabilimento in esame risulta essere il Sig. Miriano Meloni.

L'area dello stabilimento confina:

- ad Ovest con il fiume Pecora;
- a Sud con lo stabilimento Tioxide;
- ad Est con la Strada Provinciale n°105 "Casone" e con terreni di proprietà Nuova Solmine;
- a Nord con la Strada Provinciale n°106 del "Cassarello" e con un'area dedicata ad attività artigianali.

Le coordinate dello stabilimento sono:

- 42° 55' 34" N
- 10° 47' 49" E

Lo stabilimento copre un'area di circa 80 ettari, di cui:

- circa 1.3 di fabbricati
 - circa 2.5 di superfici attrezzate coperte
 - circa 20 di superfici attrezzate scoperte
 - circa 20 di stoccaggi pregressi inseriti nel piano regionale delle bonifiche
 - restanti 30, circa, di superfici a verde.
-

All'interno del perimetro dello stabilimento sono coinsediate diverse società, ma le superfici sopra menzionate non sono comprensive di tali insediamenti.

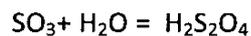
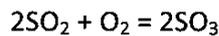
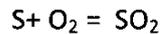
Lo Stabilimento è servito da un raccordo ferroviario e da un pontile di attracco indipendente per navi; è inoltre allacciato alla rete elettrica nazionale (130 kV) di cui è normalmente fornitore.

Le aree circostanti al sito sono ad uso agricolo e/o industriale; le zone abitative e turistiche sono a circa 5 km con l'abitato di Scarlino e a circa 3 km con l'abitato di Follonica.

3. DESCRIZIONE DEL CICLO PRODUTTIVO DI STABILIMENTO

La Nuova Solmine produce acido solforico dalla combustione dello zolfo, attraverso il metodo catalitico e successivo assorbimento in acido solforico.

Il processo si basa sull'ossidazione diretta dello zolfo ad anidride solforosa (SO_2) e successivamente all'ossidazione catalitica ad anidride solforica (SO_3) per opera dell'ossigeno atmosferico. Esaurita la fase di ossidazione il processo si conclude con l'assorbimento in soluzione acquosa dell'anidride solforica prodotta; il tutto avviene secondo le seguenti reazioni:



La reazione di formazione dell' SO_2 dalla combustione dello zolfo è fortemente esotermica; l'energia termica che si sviluppa dalla combustione viene recuperata nella caldaia per la produzione di vapore d'acqua.

La trasformazione avviene molto velocemente ed in maniera integrale, mentre l'ossidazione successiva ad anidride solforica è in realtà una reazione di equilibrio, che però alla temperatura a cui si opera (circa 420-440°C) in presenza di un catalizzatore eterogeneo è spostata verso la formazione di SO_3 .

L'ossidazione avviene abbastanza velocemente poiché l' SO_2 viene a contatto con l'ossigeno su appositi catalizzatori di pentossido di vanadio (V_2O_5).

L'aria di combustione utilizzata in questa fase, prima di essere immessa insieme allo zolfo fuso nel forno di combustione, viene purificata ed essiccata.

L' SO_3 che esce dagli apparecchi di catalisi viene a contatto in apposite torri di assorbimento con dell'acido solforico che assorbe l'anidride solforica.

La regolazione della concentrazione dell' H_2SO_4 prodotto avviene per addizione di H_2O nel serbatoio di raccolta posto alla base delle torri di assorbimento, mentre la regolazione della temperatura viene effettuata per mezzo di scambiatori. L'impianto è in grado di produrre anche oleum che in sostanza è acido solforico al 100% con dell'anidride solforica sciolta al proprio interno. L'acido solforico e l'oleum così ottenuti vanno direttamente ai serbatoi di stoccaggio. L'acido utilizzato nella torre essiccante ha la funzione di assorbire l'umidità dell'aria e viene riciclato alle torri di assorbimento dell' SO_3 .

L'intero processo produttivo viene gestito e monitorato attraverso un sistema di controllo che rileva e opera in continuo in opzione remoto su determinati parametri relativi alla qualità dei prodotti (portate, caratteristiche gas, torbidità prodotti, temperature, etc.), la sicurezza degli impianti (portate, temperature, pressioni, etc.) la conformità dei reflui (portata, temperatura e contenuto in SO₂ degli effluenti gassosi; temperatura e pH reflui liquidi).

Lo stabilimento lavora a ciclo continuo per 365 giorni all'anno.

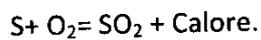
Le varie fasi/attività che caratterizzano il processo sono:

A. Ricevimento dello zolfo, solido con autotreni e liquido (fuso) con autocisterne.

B. Stoccaggio dello zolfo solido nei due piazzali di stoccaggio (capacità da circa 5.000 ton. cadauno), mentre lo zolfo liquido è inviato direttamente al serbatoio di stoccaggio.

C. Fusione e filtrazione dello zolfo solido ed invio al serbatoio di stoccaggio (capacità circa. 1800 ton).

D. Combustione dello zolfo nel forno per produzione di Anidride Solforosa



E. Recupero del calore prodotto con caldaia per produzione di vapore d'acqua.

F. Controllo temperatura dei gas solforosi in ingresso alla successiva fase di conversione e di punto H).

G. Controllo contenuto SO₂ dei gas solforosi in ingresso alla conversione (H).

H. Conversione della SO₂ in SO₃, tramite passaggio in un convertitore a quattro stadi in presenza di Pentossido di Vanadio (V₂O₅) come catalizzatore. Poiché la reazione è esotermica, la temperatura viene controllata facendo passare il gas in refrigeranti intermedi posti esternamente ai vari stadi.

I. Trasformazione dell' SO₃ (per assorbimento in soluzione acida) in acido solforico al 96-99%. La trasformazione in acido riguarda circa l'80 % della produzione di SO₃, la rimanente viene

utilizzata per produrre oleum 104,5 - 105,5. La reazione (esotermica) avviene in due torri di assorbimento ed il mantenimento della temperatura è fatto con scambiatori di calore a piastre refrigerati con acqua di mare.

J. Controllo in continuo del titolo dei flussi liquidi, sia per l'acido solforico, che per l'oleum.

K. Controllo in continuo della torbidità sull'invio a stoccaggio di acido solforico e oleum.

L. Stoccaggio delle produzioni di acido e oleum in serbatoi metallici. Ogni serbatoio adibito all'oleum è inoltre contenuto entro una struttura chiusa in cemento armato. Tutti localizzati dentro bacino di contenimento.

M. Spedizione acido solforico e/o oleum tramite autocisterne e ferrocisterne dalle rispettive baie di carico.

N. Spedizione acido solforico a stabilimento confinante tramite condotta in ferro.

O. Spedizione e/o ricevimento acido solforico via mare con trasporto da/per nave (ancorata al pontile a mare) con condotta in ferro, il cui primo tratto dallo stabilimento comune alla spedizione punto "N".

P. Giornalmente vengono prelevati (e analizzati) da ogni serbatoio (sia acido che oleum) campioni del prodotto in essi contenuto, idem viene fatto in uscita dall'impianto di produzione.

Q. Il vapore prodotto nella caldaia (E) viene inviato alla centrale termoelettrica per la produzione di energia elettrica e per la ridistribuzione della parte necessaria ai servizi, e per la cessione a terzi.

Una sintesi delle produzioni può essere così riassunta :

- produzione massima in acido solforico 100% 70 t/h
- produzione massima di vapore ca.85 t/h
- consumo di zolfo liquido al 100% per t di acido solforico 0,328 ton

4. BASI DI PROGETTO

Lo stabilimento Nuova Solmine di Scarlino opera ad un livello di conversione $SO_2 \rightarrow SO_3$ vicino a 99,6-99,8% con un gas al camino contenente ca, 900-1000 mg/Nm³ di SO_2 , pari a 1.8-2,2 kg SO_2 per tonnellata di acido solforico. Tali valori risultano essere al disotto di quelli richiesti dalle normative (rispettivamente 1200 mg/m³).

Scopo di questo studio di fattibilità è di esaminare le possibili alternative di processo presenti per il raggiungimento dell'obiettivo, verificando la tecnologia più affidabile che presenta, comunque, costi di investimento sostenibili.

Nella tabella qui di seguito sono riassunte le basi di progetto per lo studio.

A. SITUAZIONE ATTUALE

L'attuale situazione corrisponde ad una produzione giornaliera di 1700 t di H_2SO_4

I dati relativi all'impianto risultano essere:

Corrente: gas al camino

Portata: Nm^3/h 138.000

m^3/h 176,000

Composizione:	Kmoli/h
SO_2	2.17
SO_3	tracce
O_2	435.7
N_2	5722.43
TOTALE	6160.3

Peso Molecolare medio 28.31

Temperatura 75°C

Pressione 10 mmH₂O

I dati sopraesposti corrispondono a un'emissione di SO_2 pari a 1100 mg/ Nm^3 corrispondenti a 151,8 kg/h di SO_2

2,17 kg SO_2 /t H_2SO_4

B. SITUAZIONE DESIDERATA

La futura situazione corrisponde ad una produzione giornaliera di 1700 t di H_2SO_4 corrispondenti ad un'emissione di SO_2 pari a 680 mg/ Nm^3

equivalenti a 94 kg/h di SO_2

1,34 kg SO_2 /t H_2SO_4

5. ARTICOLAZIONE DELLO STUDIO

La riduzione dell'emissione di SO_2 può, in linea di principio, essere ottenuta in due modi:

- 5.1 Interventi sul convertitore
- 5.2 Interventi sul gas di coda

Nel primo caso si tratta di intervenire sui parametri sensibili dell'effetto catalitico. In particolare andremo a variare l'assetto del convertitore modificando il numero dei letti, la quantità del catalizzatore caricata ed il tipo di catalizzatore confrontando ogni modifica con la sensibilità delle emissioni al camino.

Nel secondo caso si prevede un trattamento del gas in uscita dalla torre di assorbimento finale con un agente chimico (ammoniaca, soda, acqua ossigenata) o chimico-fisico (adsorbimento/ossidazione).

Le due alternative saranno descritte e discusse nei capitoli seguenti.

6. INTERVENTI SUL CONVERTITORE

Si prendono in esame i seguenti sottocasi:

- 6.1 Uso di catalizzatore al cesio nel IV° strato**
- 6.2 Sfruttamento al massimo dello spazio e rinnovo del catalizzatore**
- 6.3 Variazione del numero dei letti**

6.1 USO DI CATALIZZATORE AL CESIO

In questa scelta progettuale si inserisce il catalizzatore a base di cesio, sempre supportato da allumina (come per il pentossido di vanadio), al quarto letto catalitico con il vantaggio di poter sfruttare una temperatura di ingresso gas al quarto letto un po' inferiore in quanto tale catalizzatore risulta attivo a temperature di 380-400 °C.

Tale caratteristica permette di avere una maggiore conversione nell'ultimo letto catalitico a vantaggio della riduzione delle emissioni.

L' applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Non si varia il numero dei letti attualmente presenti in impianto;
- Si prevede di caricare catalizzatore al cesio nel quarto strato del convertitore al massimo consentito;
- il caricamento degli altri tre letti resta invariato rispetto all'attuale configurazione.

Operando con sofisticati programmi di simulazione della conversione, utilizzati sia per i revamping che per la progettazione ex novo di questo tipo di impianti, si può dimostrare che il valore di emissione di SO₂ in atmosfera stimato risulta essere del 15% inferiore ai futuri limiti AIA.

6.2 SFRUTTAMENTO AL MASSIMO DELLO SPAZIO DISPONIBILE

La seconda possibilità è rappresentata dalla massimizzazione del catalizzatore ai letti 1°, 2° e 3° aggiunta all'installazione del catalizzatore al cesio nel 4° letto. Questa soluzione va naturalmente a massimizzare l'effetto del catalizzatore e quindi il rendimento in tutti i letti catalitici presenti.

Tale applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Non si varia il numero dei letti attualmente presenti in impianto;
- Si carica il IV° letto con catalizzatore al cesio;
- Si caricano al massimo gli altri tre letti con catalizzatore convenzionale, e si rinnova completamente la carica presente.

In questo caso, sulla base dei risultati forniti dai simulatori, raggiungiamo delle emissioni inferiori rispetto al caso precedente in quanto i quantitativi di progetto di catalizzatore risultano essere piuttosto cautelativi. Il valore di emissione di SO₂ in atmosfera stimato risulta essere del 40% inferiore ai futuri limiti AIA.

6.3 VARIAZIONE DEL NUMERO DEI LETTI DEL CONVERTITORE

L'ultima alternativa presente, inerente sempre la sezione di conversione catalitica, è l'inserimento di uno strato aggiuntivo di catalizzatore. Tale strato si va ad inserire nella corrente che va alla torre di assorbimento primaria ed ha lo scopo di massimizzare il rendimento di conversione della prima sezione di conversione a monte del primo assorbimento andando perciò a trasformare l'impianto da un 2+2 (doppia catalisi doppio assorbimento) in un 3+2.

In aggiunta a tale modifica si può associare l'installazione, nell'ultimo letto catalitico, del catalizzatore al cesio.

Tale applicazione avrà le seguenti caratteristiche:

- Si aggiunge un letto di catalizzatore con funzione di 3° letto;
- Si carica catalizzatore al cesio nel nuovo letto e al 4° (ora 5°) letto del convertitore.

Il risultato dell'operazione, analizzato anch'esso con idonei simulatori, porta ad al raggiungimento di un livello di emissione pari un terzo del nuovo limite AIA.

Tale installazione comporta però, oltre che un elevato costo di investimento, una bassa garanzia di continuità temporale in quanto aumentano le perdite di carico e quindi l'aria a disposizione della reazione, diminuiscono proporzionalmente i margini sulla soffiante di processo, andando ad influire in modo diretto sul graduale decadimento dei rendimenti catalitici.

6.3.1 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-005 è riportato lo schema di flusso dell'ipotesi descritta.

7. ABBATTIMENTO SO₂ SUL GAS AL CAMINO

L'abbattimento dell'SO₂ nei gas di coda è ad oggi la tecnologia maggiormente utilizzata e con i migliori risultati soprattutto nei retrofitting degli impianti esistenti.

Nella valutazione globale che verrà effettuata alla fine di questo paragrafo dovrà essere tenuta in considerazione la capacità di gestione dei reflui in uscita da questo tipo di processi, la cui qualità e la variabilità di ricezione del mercato potrebbero risultare una criticità aggiuntiva.

Sono possibili diverse soluzioni, sia sotto l'aspetto del processo, sia, a parità di processo, sotto l'aspetto dell'agente chimico usato per l'abbattimento. Ad oggi risultano disponibili sul mercato, con maggiori o minori referenze, i seguenti tipi di soluzioni:

- Lavaggio dei gas di coda con scrubber con:

- ammoniaca;
- soda per ottenere solfito/bisolfito;
- soda per ottenere solfato;
- acqua ossigenata.

Di seguito si riporta la descrizione delle differenti modalità alternative.

7.1 LAVAGGIO DEL GAS DI CODA CON SOLUZIONE AMMONIACALE

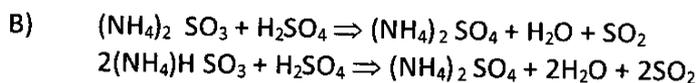
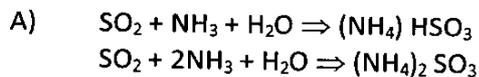
Il lavaggio effettuato con ammoniaca comporta da una parte l'assorbimento dell'anidride solforosa e dall'altra la formazione di solfito d'ammonio che viene successivamente acidificato e ossidato per la produzione di solfato d'ammonio; tale procedimento comporta la formazione di anidride solforosa che viene quindi ricircolata al processo.

Questo tipo di impianto è stato molto usato nei siti nei quali il solfato ammonico veniva poi reimpresso sul mercato come fertilizzante; attualmente tale produzione risulta essere piuttosto volatile.

Ad oggi il solfato ammonico è difficilmente vendibile in soluzione; deve quindi essere cristallizzato con conseguenti aumenti, sia nei costi di trasformazione e trattamento, che nella complessità operativa. Inoltre l'utilizzo di ammoniaca comporta lo stoccaggio in pressione secondo opportuni standard, con potenziali problemi di salute e sicurezza.

7.1.1 REAZIONI

La chimica del processo è la seguente:



Le prime reazioni (A) avvengono nella colonna di lavaggio, le seconde (B) in una colonna di ossidazione/acidificazione in cui la soluzione di spurgo viene acidificata e in cui si completa l'ossidazione con insufflazione di aria.

7.1.2 PRODOTTI

I prodotti delle reazioni sono :

- una soluzione di solfato ammonico con concentrazione vicino alla saturazione
- una corrente di SO₂ ed aria che viene riciclata in testa all'impianto solforico recuperando la SO₂

Il contenuto di SO₂ nel gas al camino può essere ridotto al valore desiderato da Nuova Solmine.

7.1.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-001 è riportato lo schema di flusso.

7.2 LAVAGGIO DEI GAS DI CODA CON SOLUZIONE SODICA PER OTTENERE SOLFITO/BISOLFITO SODICO

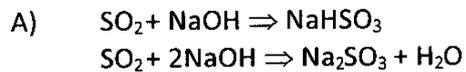
Il lavaggio dei gas di coda con soluzione sodica va ad impiegare un reattivo che assorbe completamente l'anidride solforosa a fronte della formazione di solfito e bisolfito di sodio.

Data la concentrazione relativamente elevata di ossigeno rispetto a quella di SO₂ il gruppo di reazioni di formazione del solfato di sodio diventa importante; per tale motivo la soluzione madre di solfito/bisolfito risulta di fatto fuori specifica per Na₂SO₄.

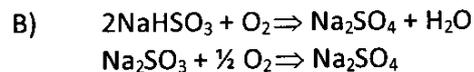
Si può avere una purificazione mediante raffreddamento con deposito di Na₂SO₄ per sovrassaturazione, incrementando però i costi di investimento ed esercizio e originando un rifiuto in più da smaltire. In aggiunta a quanto sopraesposto, il solfito/bisolfito risulta producibile in quantità esigue.

7.2.1 REAZIONI

La chimica del processo è :



a tali reazioni si sovrappone però quella di ossidazione a solfato cioè:



7.2.2 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-002 è riportato lo schema di flusso.

7.3 LAVAGGIO DEI GAS DI CODA CON SOLUZIONE SODICA PER OTTENERE SOLFATO SODICO

L'altra soluzione, impiegante sempre idrossido di sodio, va ad utilizzare un reattivo che assorbe completamente l'anidride solforosa a fronte della formazione di solfito e bisolfito di sodio. Successivamente la soluzione viene acidificata con conseguente ossidazione dei solfiti e bisolfiti formati a solfati con liberazione di anidride solforosa riciclata direttamente nell'impianto. Quest'ultima trasformazione avviene in una colonna di acidificazione/ossidazione con insufflazione d'aria come nel caso di lavaggio ammoniacale.

Il processo ha il vantaggio di produrre una corrente di solfato sodico che può essere immessa nello scarico a mare, e di recuperare parte della SO_2 che viene riciclata e convertita ad acido.

Lo svantaggio è rappresentato dalla produzione di una soluzione salina concentrata che viene, quindi, scaricata direttamente in mare.

7.3.1 REAZIONI

La chimica del processo è:

- A) $SO_2 + NaOH \Rightarrow NaHSO_3$
 $SO_2 + 2NaOH \Rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$
- B) $2NaHSO_3 + H_2SO_4 \Rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2$
 $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \Rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$

7.3.2 PRODOTTI

I prodotti della reazione sono:

- una soluzione di solfato sodico
- una corrente di SO_2 ed aria che viene riciclata in testa all'impianto acido solforico

Il contenuto di SO_2 nel gas al camino può essere ridotto al valore desiderato da Nuova Solmine.

7.3.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-003 è riportato lo schema di flusso.

7.4 LAVAGGIO DEL GAS DI CODA CON SOLUZIONE CONTENENTE ACQUA OSSIGENATA

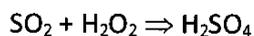
L'ultima soluzione tra quelle elencate è rappresentata dal lavaggio dei gas di coda con acqua ossigenata (perossido di idrogeno) la quale, in un'adeguata torre di assorbimento, reagisce completamente l'anidride solforosa trasformandola in anidride solforica che, in soluzione acquosa, si trasforma in acido solforico.

La soluzione di lavaggio è acido solforico diluito con una concentrazione variabile tra il 5-20%, quindi disponibile come acqua di diluizione all'interno dell'impianto stesso andando ad eliminare il problema del trattamento del refluo il quale viene integralmente riciclato.

Lo svantaggio maggiore è rappresentato dall'aumento dei costi di esercizio dato il costo elevato dell'acqua ossigenata, mentre in termini di consumi le volumetrie in gioco risultano essere abbondantemente sostenibili.

7.4.1 REAZIONI

La chimica del processo è:



7.4.2 PRODOTTI

Si ottiene una soluzione di acido solforico con una concentrazione attorno al 5-20% che verrà utilizzata integralmente come "acqua" di diluizione, azzerando praticamente la produzione di reflui e massimizzando così la produzione di acido solforico. Il contenuto di SO₂ al camino può essere ridotto attorno ad un quarto del nuovo valore limite richiesto in AIA.

7.4.3 SCHEMA DI FLUSSO

Nello schema F.11-003 è riportato lo schema di flusso.

8. ESAME TECNICO DELLE SOLUZIONI PROPOSTE

Andando ad analizzare le singole ipotesi effettuate sul revamping del sistema di conversione, appare evidente che le opportunità riportate rappresentano un'ottimizzazione dell'attuale rendimento catalitico del sistema.

L'inserimento del cesio al quarto letto, garantirebbe, in termini assoluti un rispetto dei limiti AIA, così come un piccolo passo avanti si otterrebbe con la massimizzazione del quantitativo di catalizzatore nei rimanenti letti.

Tali soluzioni però non danno garanzie sulla velocità di degrado dell'attività catalitica dei singoli letti che risulta essere, in generale, funzione delle perdite di carico e quindi dello sporco/degrado del catalizzatore, nonché dall'invecchiamento e cioè della mancata rigenerazione dello stesso con conseguente diminuzione della resa globale del sistema. L'effetto di difficile valutazione risulta quello di riuscire a simulare quanto dell'abbassamento di rendimento dei primi letti può essere assorbito dai letti rimanenti fermo restando il raggiungimento delle performances ambientali richieste.

La possibilità di inserimento di un quinto letto e del catalizzatore al cesio appare poco fattibile, sia sotto l'aspetto di processo in quanto inserisce delle perdite di carico aggiuntive (500 mm c.a.), che e soprattutto sotto l'aspetto logistico, in quanto l'impianto presenta volumetrie piuttosto importanti e la ricollocazione di un ulteriore letto in un'ideale posizione, di uno scambiatore gas/gas aggiuntivo, nonché della modifica delle tubazioni (diametri di 2 mt) di ingresso uscita gas delle varie apparecchiature appare molto invasiva. Inoltre anche in questo caso, che inizialmente risente dell'effetto benefico rappresentato dai rendimenti del materiale catalitico nuovo, rimane l'incognita del degrado del catalizzatore che con l'esercizio subisce una normale diminuzione con conseguente abbattimento dei parametri di performances ambientali del sistema.

Attualmente questo effetto risulta essere controbilanciato dal fattore di over-design dei letti catalitici, ma nella configurazione futura, dato l'alto rendimento di conversione richiesto, tale bonus non risulta più disponibile.

Andando a valutare le ipotesi effettuate sull'installazione di un sistema di abbattimento anidride solforosa sui gas di coda si vede che tale soluzione garantisce performances ambientali simili al variare della soluzione assorbente.

Pertanto la scelta del chemical ottimale risente in modo determinante del tipo e della qualità del refluo prodotto, dalla sua gestione (vendita o smaltimento) e dalle complicazioni/installazioni impiantistiche aggiuntive.

L'utilizzo dell'ammoniaca come soluzione di abbattimento, data l'estrema volatilità del mercato del solfito d'ammonio in soluzione, ne determina la necessità di un'unità di cristallizzazione e quindi un'importante complicazione impiantistica per il suo ottenimento. Ciò determina un innalzamento dei costi di investimento e di esercizio dell'impianto ed una dipendenza dalla reattività del mercato del prodotto. Ci riserviamo comunque di effettuare sondaggi di mercato per la verificarne la fattibilità.

Analoghe considerazioni devono essere fatte per l'utilizzo della soluzione sodica in quanto, sia nella prima configurazione, cioè per la produzione di bisolfito, che nella seconda per l'ossidazione a solfato, evidenziano problematiche, di qualità del prodotto e di possibilità di avere un refluo scaricabile direttamente nel canale a mare.

Anche in questo caso volendo ottenere del solfito o bisolfito con qualità sufficiente per la vendita, poiché la formazione di solfato risulta un inquinante e poiché tale formazione è facilitata dalla bassa concentrazione di anidride solforosa nella corrente gassosa, questo comporta una necessità di una cristallizzazione. Tale processo andrà a separare, mediante raffreddamento, il residuo precipitato di solfati rendendo disponibile una soluzione di solfiti e bisolfiti. Ci riserviamo anche in questo caso di effettuare sondaggi di mercato per la verificarne la fattibilità.

La terza soluzione, rappresentata dall'utilizzo dell'acqua ossigenata (perossido di idrogeno), non avendo il problema della gestione del refluo, che viene riciclato integralmente all'interno del processo e neppure la necessità di una torretta di degasaggio, rappresenta il migliore compromesso in termini sostenibilità ambientale, salute e sicurezza nonché secondariamente sui costi di prima installazione e esercizio dell'impianto.

Pertanto le soluzioni di installare il cesio allo strato di coda con o senza massimizzazione della volumetria di catalizzatore e l'installazione di uno scrubber sui gas di coda, vanno entrambe a garantire i parametri di performances richiesti.

Entrambe le soluzioni risultano essere, sia sotto il profilo ambientale, che impiantistico sostenibili pertanto riteniamo di proseguire gli studi in merito andando a verificare installazioni funzionanti in impianti analoghi al nostro in modo da raccogliere referenze in merito, sia all'aspetto di abbattimento in valore assoluto, che sui tempi di degrado con l'esercizio dell'impianto.

Ci riserviamo pertanto di poter intraprendere la scelta più giusta per il nostro tipo di processo in funzione delle risultanze ottenute ed eventualmente andando ad operare una delle due ipotesi suddette, verificare il suo effetto reale a seguito del quale, in dipendenza dei risultati ottenuti, proseguire nella successiva scelta in modo da raggiungere in termini assoluti ed in termini temporali la garanzia sulle performances ambientali richieste.

Nel caso in cui, nel corso della realizzazione progettuale di tali interventi, dovessero presentarsi modalità alternative o migliori tecnologie per il trattamento delle emissioni di anidride solforosa al camino, eventuali modifiche progettuali verranno preventivamente concordate con gli enti interessati.

9. DETERMINAZIONE DELLA RESA DI CONVERSIONE

La determinazione della resa di conversione risulta essere di difficile valutazione in quanto i misuratori della concentrazione in ingresso alla sezione catalitica non danno dati di una precisione sufficiente alla determinazione di valori con un'accuratezza alla seconda cifra decimale.

La determinazione di tale parametro può essere però effettuata andando a confrontare l'acido prodotto, mediante un controllo mensile del livello dei serbatoi e delle spedizioni effettuate, con la quantità massica di anidride solforosa emessa.

L'alternativa è quella di valutare lo zolfo consumato ed andarlo a confrontare con la quantità massica di anidride solforosa emessa.

Chiaramente in entrambe i trattandosi di tonnellate di acido solforico, zolfo e anidride solforica il tutto dovrà essere rapportato alla medesima specie chimica.

Il calcolo che verrà effettuato per la determinazione della resa sarà il seguente:

Valutando l'acido prodotto:

Resa di conversione = $\frac{\text{acido prodotto (ton/mese)}}{[\text{acido prodotto (ton/mese)} + (\text{anidride solforosa emessa (kg/mese)} * 98 / (64 * 1000))]} * 100$

O in alternativa valutando lo zolfo consumato:

Resa di conversione = $\frac{\text{zolfo consumato (ton/mese)}}{[\text{acido prodotto (ton/mese)} + (\text{anidride solforosa emessa (ton/mese)} * 32 / (64 * 1000))]} * 100$

